

Магнітоелектричний ефект у сегнетоелектрику $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}_{0.935}\text{Cr}_{0.065}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$

В. Капустяник, Ю. Еліяшевський, У. Мостовой,
Ю. Чорній

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
Кафедра фізики твердого тіла, вул. Драгоманова, 50,
Львів, Україна, 79005
e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk*

Стаття присвячена вивченню сегнетоелектричних і магнітних властивостей і магнітоелектричних взаємодій у твердому розчині $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}_{0.935}\text{Cr}_{0.065}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{DMAGa}_{0.935}\text{Cr}_{0.065}\text{S}$). Проведені дослідження засвідчили наявність сегнетоелектричного фазового переходу, зумовленого складним механізмом впорядкування різних диметиламонієвих катіонів, що володіють дипольним моментом. У парамагнітній і одночасно сегнетоелектричній фазі кристала $\text{DMAGa}_{0.935}\text{Cr}_{0.065}\text{S}$ виявлений помітний магнітоелектричний ефект, який полягає у зниженні поляризації під впливом магнітного поля, і найбільший серед органічно-неорганічних фероіків магнітодіелектричний ефект. Запропоновано модель для опису цих ефектів.

Ключові слова: магнітоелектрична взаємодія, магнітоелектричний ефект, фероіки, спонтанна поляризація, магнітострикція, діелектрична проникність, магнітна сприйнятливість.

1. Вступ

При пошуку ефективних магнітоелектричних (МЕ) матеріалів важливим мотиваційним фактором є великі значення намагнічення і електричної поляризації [1,2,3], доволі часто феромагнетизм і сегнетоелектричні властивості взаємно виключають один одного в конкретній фазі [4] і максимальний МЕ ефект переважно зустрічається в неорганічних антиферомагнетиках з фазовими переходами, які супроводжуються переорієнтацією спінів і не підлягають співвідношенню «група-підгрупа» [5]. Незважаючи на те, що число відомих сполук такого типу постійно зростає, МЕ взаємодія спостерігається переважно при дуже низьких температурах. Одним із варіантів вирішення цієї проблеми можна вважати фокусування на МЕ взаємодії вищого порядку, яка як відомо, не залежить від симетрії [6,7]. Водночас, важливою альтернативою можуть слугувати гібридні органічно-неорганічні структури. Більше того,

істотного значення набувають МЕ взаємодії в матеріалах з магнітним впорядкуванням, відмінним від анти-феро-феримагнітного. Прикладом може слугувати значний МЕ ефект, виявлений в парамагнетикі $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ [8]. Разом з іншими актуальними прикладами таких матеріалів [9-14], такий результат засвідчує великі перспективи дослідження органічно-неорганічних матеріалів з потенційною перспективою прояву МЕ властивостей [15-17].

Зважаючи на значну кількість відомих сегнетоелектриків, можна застосувати заміщення іонів металу, втім числі, і часткового, магнітними іонами для реалізації магнітного впорядкування і можливої МЕ взаємодії в таких матеріалах. У цьому відношенні органічно-неорганічні гібридні матриці дійсно забезпечують широкий набір можливостей [18-27]. Дійсно, у наших попередніх дослідженнях [18] було продемонстровано, як первісно діамагнітний і сегнетоелектричний кристал $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (DMAAlS), який володіє полярною фазою нижче 152 К [19,20] ставав парамагнітним при частковому заміщенні алюмінію хромом. Ізоморфне заміщення елементів в сполуках такого типу, по суті, є додатковим ступенем вільності в інженерії за принципом «склад-властивості» [22,24]. Завдяки такому підходу, крім створення парамагнітного стану завдяки впровадженню хрому у структуру вихідного кристала вдалося генерувати істотну МЕ взаємодію [18,28]. Зважаючи на сказане вище, доволі перспективним МЕ матеріалом можна вважати близький за складом сегнетоелектричний кристал $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}_{0.935}\text{Cr}_{0.065}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Останнім часом вихідні сегнетоелектричні кристали $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (DMAGaS) вивчалися з використанням різних експериментальних методів (див. п.1.1.3). Їхня структура [29] дуже нагадує структуру кристалів DMAAlS і сформована з октаедричних комплексів Ga, оточеного шістьма молекулами води, тетраедрів SO_4 і катіонів $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$ (DMA), з'єднаних водневими зв'язками у тривимірну кристалічну структуру. SE фаза в DMAGaS знаходиться в проміжку температур від $T_{c1} = 136$ К до $T_{c2} = 119$ К (визначених в режимі нагрівання)[30].

Результати порівняльного вивчення природи діелектричної дисперсії в околі сегнетоелектричного ФП в кристалах $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($x=0; 0,065$) наведені в роботі [31]. Показано, що часткове заміщення іона металу практично не впливає на температуру ФП, але істотно змінює параметри низькочастотної діелектричної дисперсії, такі як час релаксації, енергія активації і півширина гаусіана, який описує розподіл часу релаксації. Ці параметри зростають при заміщенні галію хромом. Такий ефект зумовлений тим, що іони хрому, які за своїм розміром є меншими від іонів галію, спричиняють виникнення локальних деформацій ґратки. Останні, у свою чергу, сприяють формуванню масивніших дипольних кластерів в околі температури сегнетоелектричного ФП [31].

2. Експериментальна частина

Монокристали $\text{DMA Me}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$) вирощували з водного розчину, що містив сульфат металу Me, сульфат диметиламонію і сульфат хрому у відповідному співвідношенні, методом повільного випаровування при сталій температурі 303 К. Концентрацію хрому в кожному зразку додатково оцінювали за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізатора на електронному растровому мікроскопі

REMMA-102-02. Для уникнення впливу поглинутої води, зразки перед електричними вимірюваннями відпалювали при температурі, вищій за 320 К, до повної стабілізації електричних параметрів. Вимірювання дійсної частини діелектричної проникності здійснювали традиційним методом вимірювання ємності конденсатора, тоді як уявна частина визначалася з провідності зразка. Дослідження проводили на плоскопаралельних кристалічних зразках прямокутної форми в діапазоні частот 100 Гц \div 1 МГц за допомогою RLC-вимірювача Hewlett-Packard 4284A, а в діапазоні 1 кГц \div 10 МГц – з використанням RLC-вимірювача Hewlett-Packard 4192A. В ролі електродів використовували срібну пасту. Прикладене електричне поле не перевищувало 5 В/см. Відносна похибка визначення діелектричної проникності становила \sim 1 %. Спонтанну поляризацію вимірювали за допомогою електрометра Keithley 6517 А. Магнітну сприйнятливості вимірювали з використанням комерційного магнетометра Quantum Design MPMS-3 у діапазоні температур 1,8 \div 300 К та магнітних полях до $\mu_0 H = 6$ Тл.

3. Результати і їхнє обговорення

Доцільно припустити, що часткове заміщення Ga на Cr буде супроводжуватися появою магнітного впорядкування і можливої МЕ взаємодії у твердих розчинах $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ подібно до випадку аналогів з $\text{Me}=\text{Al}$. Зупинимось детальніше на результатах дослідження сегнетоелектричних, магнітних властивостей і МЕ взаємодій у кристалах $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Температурна залежність магнітної сприйнятливості кристалів $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ наведена на Рис. 1 а. Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості (Рис. 1 б) виявляє домінуючу парамагнітну поведінку. Аналіз цієї залежності свідчить, що вона підлягає закону Кюрі-Вейса в температурній області 2–17 К:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (1)$$

де χ – магнітна сприйнятливості, C – стала Кюрі, $T_c = \Theta = 0,36$ К – температура Кюрі.

Таким чином, можна зробити висновок, що магнітна фаза у цих кристалах реалізується при температурі, нижчій за 0,36 К [32]. При цьому варто зазначити, що кристали, які не містять Cr, є діамагнітними. У випадку впровадження хрому в діамагнітну матрицю ефективний магнітний момент μ_{eff} повинен істотно залежати від концентрації хрому, оскільки виникає внаслідок взаємодій Cr–Cr в досліджуваному твердому розчині.

Особливо показовим у цьому відношенні є приклад споріднених кристалів $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, $x=0; 0,065; 0,20$), у яких зміна концентрації хрому не тільки впливає на величину магнітної сприйнятливості, але навіть приводить до зміни знаку МЕ взаємодії [18, 28]. Відомо, що в різних типах сполук Cr^{3+} зазвичай формує октаедричні комплекси [33]. В $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ іони Cr^{3+} , заміщають іони Ga^{3+} в центрі метал-гідратних октаєдрів. Це свідчить про стан окислення +3 для Cr (електронна конфігурація $3d^3$) і, відповідно, про низькоспіновий тип комплексів, що відповідає результатам попередніх досліджень [22].

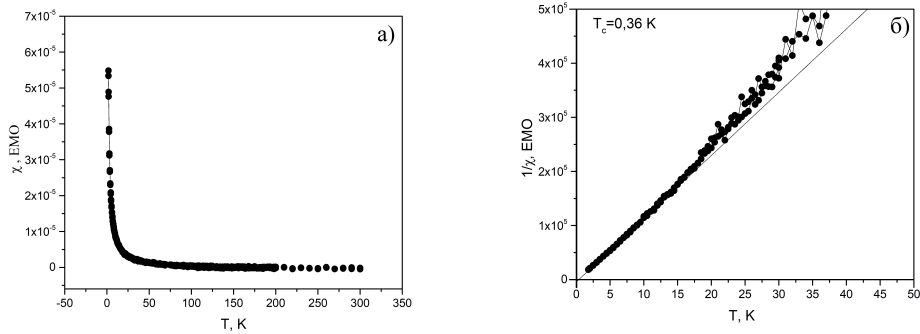


Рис. 1: Температурні залежності магнітної сприйнятливості (а) і оберненої магнітної сприйнятливості (б) кристалів $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$

Цікаво, що в точці сегнетоелектричного ФП T_{c1} не виявлено жодної помітної аномалії магнітної сприйнятливості, як можна було очікувати[8].

Додатковим підтвердженням існування магнітного впорядкування в кристалах $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ при низьких температурах є нелінійний вигляд залежності намагніченості від прикладеного магнітного поля $M(H)$ при $T \leq 5$ K, тоді як при вищих температурах такі залежності є лінійними (див. Рис. 2).

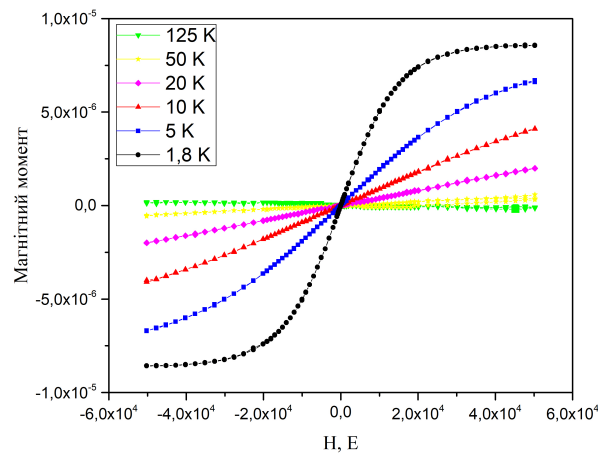


Рис. 2: Залежність магнітного моменту від напруженості прикладеного магнітного поля для кристалів $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$

Для виявлення можливих варіантів МЕ взаємодії проведено дослідження температурних залежностей діелектричної проникності кристала $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ при різних величинах прикладеного магнітного поля (Рис. 3). Встановлено, що магнітне

поле спричиняє невелике, але помітне зміщення точки Кюрі T_{c1} , що визначається положенням характерного гострого піка на температурній залежності діелектричної проникності.

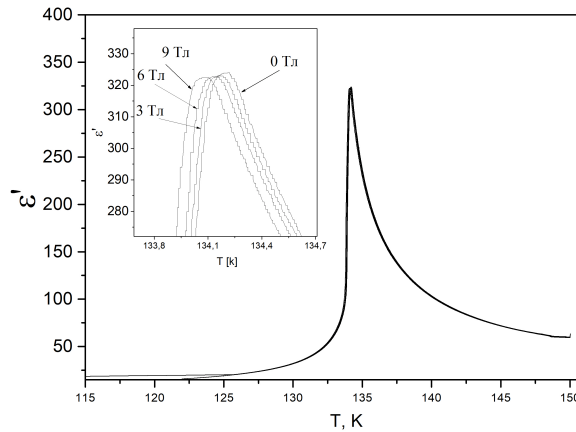


Рис. 3: Температурна залежність діелектричної проникності в околі сегнетоелектричного ФП у кристалах $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$. На вставці – залежність положення піка діелектричної проникності від величини прикладеного магнітного поля

Ефект виявився зворотним і відповідно супроводжувався істотною зміною діелектричної проникності в околі ФП під впливом магнітного поля (Рис. 4). Таким чином, можна стверджувати, що кристали $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ володіють значним магнітодіелектричним ефектом (МДЕ). Варто також відзначити те, що зміна діелектричної проникності практично лінійно залежить від напруженості магнітного поля. Для кількісної оцінки величини ефекту можна використати співвідношення [34]:

$$\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}, \quad (2)$$

де $\varepsilon(H)$ і $\varepsilon(0)$ – діелектрична проникність у магнітному полі і за його відсутності, відповідно. Відносна зміна діелектричної проникності в діапазоні 0–10 Тл становила 97 % для температури 134,3 К і 5 % для $T = 134$ К. Перше з цих значень виявилось вищим від відповідного для кристалів $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoClBr}_3$ (ТЕАССВ-3) [34], які також досліджували автори цього проекту, і за нашими даними володіють максимальним магнітодіелектричним ефектом серед усіх відомих на сьогодні матеріалів.

Водночас, варто звернути увагу на те, що на відміну від кристалів ТЕАССВ-3, які володіють значним ефектом з відносною зміною діелектричної проникності в діапазоні від 10 до 78 % у широкому температурному діапазоні (230–295 К), тверді розчини $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ характеризуються максимальним МДЕ у вузькому околі біля температури Кюрі.

Виявлений приклад МЕ взаємодії підтверджується також залежностями від напруженості магнітного поля діелектричних петель гістерезису і, відповідно, еле-

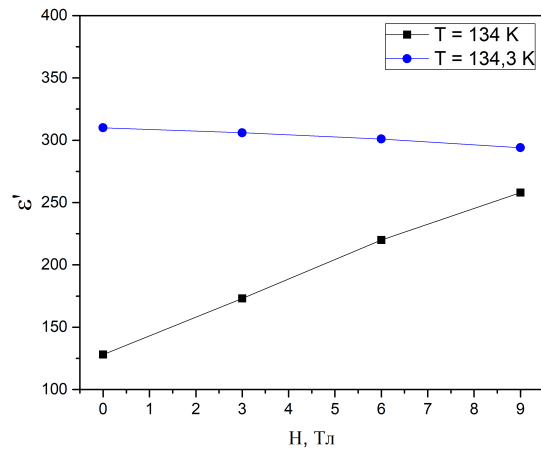


Рис. 4: Залежність діелектричної проникності від величини прикладеного магнітного поля при двох температурах – відповідно нижче і вище від температури сегнетоелектричного ФП у кристалах $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$

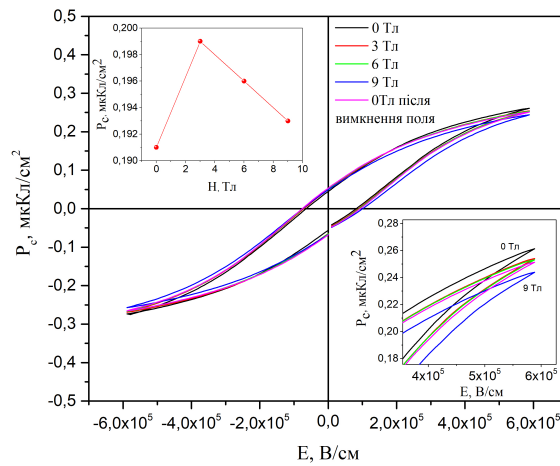


Рис. 5: Вплив магнітного поля на форму діелектричної петлі гістерезису (а) і електричну поляризацію (б) при $T = 128 \text{ K}$

ктричної поляризації, вимірної після досягнення сегнетоелектричного насичення (Рис. 5). Польова залежність поляризації виявилась істотно нелінійною – спочатку її величина зростає, як в кристалах $\text{DMAAl}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{S}$, а при вищих значеннях напруженості магнітного поля зменшується (вставка до Рис. 5), як у випадку

$\text{DMAAl}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ [28]. Водночас, варто відзначити, що напрям і навіть величина зміщення точки Кюрі під впливом магнітного поля є практично такими самими як в $\text{DMAAl}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{S}$ [28].

Температурні залежності поляризації, отримані на основі температурних залежностей піроструму при різних значеннях прикладеного магнітного поля, підтверджують істотний вплив магнітного поля як на спонтанну поляризацію у широкому діапазоні температур в межах сегнетоелектричної фази, так і на температуру фазового переходу (Рис. 6). Останню можна визначити за положенням різкого стрибка спонтанної поляризації [32].

Варто відзначити, що магнітне поле не тільки зміщує ФП до нижчих температур, але й приводить до розмиття фазового переходу – спонтанна поляризація виникає при температурі, дещо вищій від T_{c1} порівняно із ситуацією, яка спостерігається за відсутності магнітного поля. Особливо цей ефект помітний для проміжних значень напруженості поля (3 Тл). Відзначимо, що після вимкнення магнітного поля температурна залежність поляризації повертається практично до вихідного стану (вставка до Рис. 5), тобто магнітоелектричний ефект є зворотним [32].

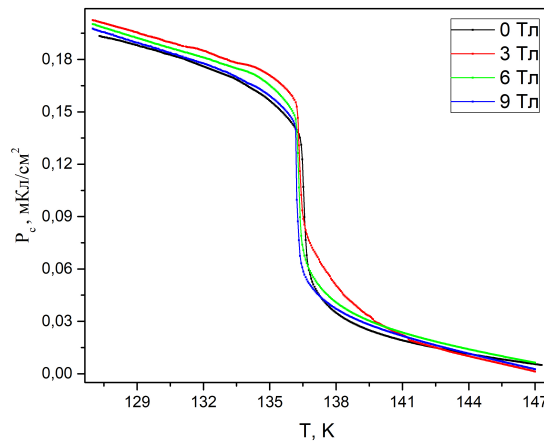


Рис. 6: Температурні залежності поляризації за відсутності магнітного поля і при прикладеному полі, напруженістю 3, 6, 9 Тл, отримані з температурних залежностей піроструму в режимі нагрівання

На основі температурних залежностей піроструму, можна розрахувати температурні залежності коефіцієнта МЕ взаємодії для різних значень прикладеного магнітного поля (Рис. 7), використовуючи співвідношення:

$$\alpha_{ME} = \frac{1}{\Delta H} \int (J_{H=0} - J_H) dt, \quad (3)$$

де J - густина піроструму, H – напруженість прикладеного магнітного поля. Аналізуючи ці залежності, варто звернути увагу на такі аспекти:

- В SE фазі $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ спостерігається значний від'ємний ME ефект – зменшення поляризації під впливом магнітного поля. Поведінка коефіцієнта α_{ME} дуже нагадує відповідну для аналога $\text{DMAAl}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ [18,28], хоча за величиною цей коефіцієнт є приблизно у 6 разів меншим.
- На відміну від випадку кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ [18,28], в досліджуваних кристалах спостерігається λ -подібний гострий пік α_{ME} у точці Кюрі, завдяки чому його значення перевищує відповідні для $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ у вузькому околі T_{c1} . У цьому випадку спостерігається додатний ME ефект.
- Коефіцієнт α_{ME} має ненульове значення у вузькому околі температур, вищих за T_{c1} , що особливо помітно для проміжних значень поля (3 Тл).
- Коефіцієнт α_{ME} виявляє нелінійну залежність від величини напруженості магнітного поля – спочатку зростає, а потім починає знижуватись при зростанні H .

Для проведення адекватного порівняння ME ефекту в різних кристалах родини $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ відзначимо, що у кристалах з $\text{Me}=\text{Al}$ величина коефіцієнта α_{ME} визначалась при прикладенні поля 6 Тл. Очевидно, що виявлені відмінності від ізоморфних кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, зумовлені тим, що цим сегнетоелектрикам притаманний ФП II роду, тоді як в $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ спостерігається ФП I роду. Зокрема, серед перелічених особливостей ME ефекту в $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ другу і третю можна пояснити відповідно зміщення температури ФП I роду під впливом магнітного поля і співіснуванням фаз в околі T_{c1} [32].

В усіх перелічених представниках родини $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ME ефект спостерігається у парамагнітній фазі, і тому вимагає більш детального розгляду. ME властивості можна пояснити ефектом, який реалізується через дві стадії. По-перше, впровадження магнітного іона Cr в ґратку вихідного кристала DMAGaS генерує напруження і, по-друге, робить сполуку більш чутливою до впливу магнітного поля. Фактично, магнітоелектрична взаємодія реалізується через внесок локальних напружень ґратки.

Результати проведених експериментів підтверджують існування певної взаємодії між магнітним і сегнетоелектричним впорядкуванням в кристалах $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ у парамагнітному стані. ME взаємодія в парамагнітній фазі є доволі незвичною і можна навести обмежене число прикладів її спостереження в інших сполуках. Першим з таких прикладів є п'єзоелектричні парамагнітні кристали $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ [35]. Автори цієї публікації назвали такий вид ME взаємодії парамагнітоелектричним (ПМЕ) ефектом. Вплив магнітного поля на електричну поляризацію також спостерігався в сегнетоелектричній-сегнетоеластичній парамагнітній фазі моїбдатів рідкісноземельних елементів, таких як $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ і $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [36]. Автори пояснили ME ефект магнітострикцією, пов'язаною з іонами Tb^{3+} і Gd^{3+} , разом з п'єзоелектричним ефектом у сегнетоелектричному матеріалі.

Подібно до цього, ME ефект в метал-органічних структурах (англійською – metal-organic frameworks, MOF) також можна пояснити ефектом магнітострикції або магнітопружним ефектом. Ситуація з ME взаємодією в кристалах $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ є дуже подібною до споріднених кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, а також до відомих кристалів $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$, які теж можна віднести до структур типу MOF [8].

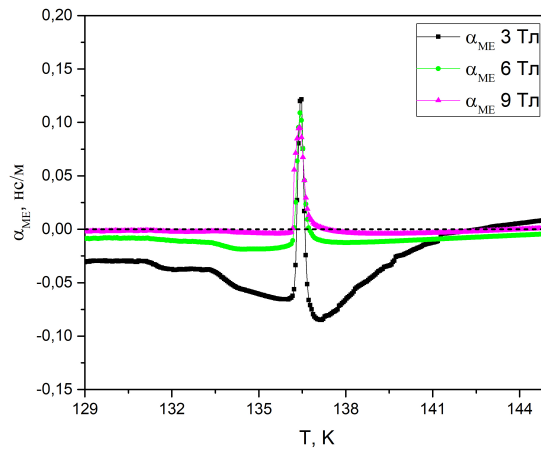


Рис. 7: Температурні залежності коефіцієнта МЕ взаємодії, отримані при різних значеннях напруженості електричного поля (магнітне поле паралельне до напрямку спонтанної поляризації у зразку)

Дійсно, подібно до випадку кристалів $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$, сегнетоелектричний стан у цій MOF структурі теж зумовлений впорядкуванням катіонів DMA, з'єднаних з іншими структурними групами водневими зв'язками [8]. Дані щодо магнітної сприйнятливості і ЕПР для кристалів $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$ підтверджують, що моноклінна кристалічна структура сприяє короткодіючій суперобмінній взаємодії між іонами Mn^{2+} краще, ніж ромбоєдрична структура, очевидно завдяки модифікації відстані Mn-Mn і кутів між хімічними зв'язками.

Кореляція між обмінною взаємодією і структурою ґратки відома як магнітострикція або магнітопружний ефект. Зокрема, останні дослідження Томсона та інших, проведені з використанням резонансної ультразвукової спектроскопії присутність певної МЕ взаємодії в структурах типу MOF [37].

Цілком резонно припустити, що і кристали $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, і $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ володіють МЕ ефектом подібної природи, адже характеризуються подібним механізмом SE впорядкування. У цих кристалах, як і в $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Mn}(\text{HCOO})_3$, баланс між суперобмінною взаємодією і пружною енергією приводить до локальної деформації ґратки навколо іонів хрому. Вплив магнітного поля приводить до зміни відстані Cr-Cr, модифікації водневих зв'язків і впорядкування груп DMA, і відповідно, до зміни величини спонтанної поляризації. Порівняно зі звичайним ефектом магнітострикції у фазі з далекодіючими магнітними взаємодіями, ця локальна магнітоеластична взаємодія в парамагнітному стані повинна бути значно слабшою і вимагати доволі високих полів для реалізації. Однак, в околі сегнетоелектричної температури Кюрі система диполів, що зазнають впорядкування, як відомо, є особливо чутливою до зовнішніх впливів, в тім числі, і до впливу магнітного поля. Тому ефективність МЕ взаємодії у вузькому околі температури сегнетоелектричного ФП повинна бути

доволі високою, що і вдалося спостерігати експериментально (Рис. 4, 7).

Окремої уваги заслуговує той факт, що у широкій температурній області в межах SE фази величина ME ефекту в $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ є істотно меншою, ніж у випадку твердих розчинів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Це зумовлено більш істотною різницею у розмірах іонів в парі Al^{3+} і Cr^{3+} з одного боку і в парі Ga^{3+} і Cr^{3+} – з іншого ($R_{iAl} = 0,675 \text{ \AA}$; $R_{iCr} = 0,755 \text{ \AA}$; $R_{iGa} = 0,760 \text{ \AA}$) [38]. Це означає, що локальні деформації ґратки, які виникають при частковому заміщенні галію хромом, будуть значно меншими, аніж при заміщенні іонів алюмінію. Відповідно, менш істотним буде ефект магнітострикції і, відповідно, магнітоелектрична взаємодія [32].

Відзначимо, що запропонована вище модель, яка ґрунтується на виникненні локальних деформацій ґратки, може бути використана і для пояснення виявленої нетривіальної залежності спонтанної поляризації від прикладеного магнітного поля. Заміщення Ga^{3+} на Cr^{3+} приводить до виникнення локальних деформацій кристалічної ґратки, які у свою чергу супроводжуються виникненням локальної поляризації внаслідок п'єзоелектричного ефекту. Магнітне поле через ефект магнітострикції впливатиме на ступінь локальної деформації кристалічної ґратки, а отже і на поляризацію [28].

Нелінійна залежність від прикладеного магнітного поля зміни поляризації зумовлена складним характером впорядкування диполів при сегнетоелектричному ФП. Згідно з мікроскопічною моделлю фазового переходу в DMAAlS , запропонованою в [41], за виникнення спонтанної поляризації при T_c відповідає впорядкування групи DMA (1), яка може займати 2 позиції, що відрізняються повертанням диполя на 180° вздовж сегнетоелектричної осі X в кристалографічній площині (ac). Групи DMA (2) беруть участь в антисегнетоелектричному упорядкуванні уздовж Y (кристалографічна вісь b). Таким чином, стани сегнето- та антисегнетофази, що спостерігаються в кристалах DMAAlS та DMAGaS , насправді є змішаними. Цікавою особливістю, що впливає з аналізу симетрії, є строга кореляція між упорядкуванням двох типів. SE упорядкування вздовж осі X супроводжується антисегнетоелектричним вздовж осі Y і навпаки [38]. Очевидно, що магнітне поле буде впливати через локальні деформації, зумовлені впровадженням іонів галію, на впорядкування диполів. Оскільки магнітне поле зорієнтоване вздовж SE осі, його вплив на обидва процеси впорядкування буде різним і, очевидно, буде приводити до різного за знаком ефекту – до збільшення і зменшення результуючої поляризації відповідно. Як наслідок, польова залежність поляризації є істотно нелінійною [39].

На прикладі родини твердих розчинів $\text{DMA Me}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($\text{Me}=\text{Al}, \text{Ga}$) продемонстровано можливість отримання матеріалів зі значною ME взаємодією та можливістю модифікації величини та зміни знаку такої взаємодії шляхом варіації концентрації Cr^{3+} . Такий підхід відкриває шлях для створення ефективних ME матеріалів для принципово нового варіанту магнітного запису інформації, а також датчиків магнітного поля з високою чутливістю.

Висновки

Показано, що кристали $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ володіють значним магнітодіелектричним ефектом, який є одним з варіантів ME ефектів, причому зміна діелектричної проникності практично лінійно залежить від напруженості магнітного поля.

Її відносна зміна в околі температури Кюрі перевищує відповідну для кристалів $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoClBr}_3$, які володіють максимальним магнітодіелектричним ефектом серед усіх відомих на сьогодні матеріалів. Водночас, на відміну від цих кристалів, які проявляють значний ефект з відносною зміною діелектричної проникності в діапазоні від 10 до 78 % у широкому температурному діапазоні (230–295 К), тверді розчини $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$ характеризуються максимальним МДЕ у вузькому околі температури T_{c1} . Водночас їм притаманний ще й інший варіант МЕ ефекту, який проявляється в істотному впливі магнітного поля як на спонтанну поляризацію у широкому діапазоні температур в межах сегнетоелектричної фази, так і на температуру фазового переходу. Запропонована модель, яка пояснює нетривіальну залежність спонтанної поляризації від прикладеного магнітного поля. На прикладі родини твердих розчинів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ (Me=Al, Ga) продемонстровано можливість отримання матеріалів зі значною МЕ взаємодією та можливістю модифікації величини та зміни знаку такої взаємодії шляхом варіації концентрації Cr^{3+} . Такий підхід відкриває шлях для створення ефективних МЕ матеріалів для принципово нового варіанту магнітного запису інформації, а також датчиків магнітного поля з високою чутливістю. На відміну від кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ в $\text{DMAGa}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ спостерігається λ -подібний гострий пік коефіцієнта МЕ взаємодії у точці Кюрі, який перевищує відповідне значення для $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ у вузькому околі T_{c1} . Водночас, в широкому температурному діапазоні існування сегнетоелектричної фази, навпаки, цей коефіцієнт уже є істотно вищим в твердих розчинах $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$.

Ця робота виконана за підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2020.02/0130: “Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні, фотovoltaїчні і сцинтиляційні матеріали”).

1. Kapustianyk V. Multiferroicity and hydrogen-bond ordering in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ featuring dominant ferromagnetic interactions / B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, S. Semak, Ch. Simon, I. Bakaimi // *Phys. Rev. B.* — 2010. — V. 81. — P. 224434. doi: 10.1103/PhysRevB.81.224434.
2. Di Sante D. Tuning the ferroelectric polarization in a multiferroic metal–organic framework / D. Di Sante, A. Stroppa, P. Jain, S. Picozzi // *J. Am. Chem. Soc.* — 2013. — V. 135. — P. 18126–18130. doi: 10.1021/ja408283a.
3. Huang B. Importing spontaneous polarization into a Heisenberg ferromagnet for a potential single-phase multiferroic / B. Huang, B. Y. Wang, Z. Y. Du, W. Xue, W. J. Xu, Y. J. Su, W. X. Zhang, M. H. Zeng, X. M. Chen // *J. Mater. Chem. C* — 2016. — V. 4. — P. 8704–8710. doi: 10.1039/C6TC02715F.
4. Hill N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? / N. A. Hill // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — V. 104. — P. 6694–6709. doi: 10.1021/jp000114x.
5. Tokura Y. Dynamical magnetoelectric effects in multiferroic oxides / Y. Tokura, N. Kida // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* — 2011. — V. 369. — P. 3679–3694. doi: 10.1098/rsta.2011.0150.
6. Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott // *Nature.* — 2006. — V. 442. — P. 759–765. doi: 10.1038/nature05023.

7. Singh K. Effect of coupled ferroelectric and antiferromagnetic fluctuations on dielectric anomalies in spin induced multiferroics / K. Singh, B. Kundys, M. Poienar, C. Simon // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2010. – V. 22. – P. 445901. doi: 10.1088/0953-8984/22/44/445901.
8. Wang W. Magnetoelectric coupling in the paramagnetic state of a metal-organic framework / W. Wang, L.-Q. Yan, J.-Z. Cong, Y.-L. Zhao, F. Wang, S.-P. Shen, T. Zou, D. Zhang, S.-G. Wang, X.-F. Han, Y. Sun // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 2024. doi: 10.1038/srep02024.
9. Cui H. Ferroelectric porous molecular crystal, $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, exhibiting ferrimagnetic transition / H. Cui, Z. Wang, K. Takahashi, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 15074–15075. doi: 10.1021/ja0665390.
10. Jain P. Multiferroic behavior associated with an order-disorder hydrogen bonding transition in metal-organic frameworks (MOFs) with the perovskite ABX_3 architecture / P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto, A. K. Cheetham // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P.13625–13627. doi: 10.1021/ja904156s.
11. Fu D.-W. A multiferroic perdeutero metal-organic framework / D.-W. Fu, W. Zhang, H.-L. Cai, Y. Zhang, J.-Z. Ge, R.-G. Xiong, S. D. Huang, T. Nakamura // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 11947–11951. doi: 10.1002/anie.201103265.
12. Tian Y. Cross coupling between electric and magnetic orders in a multiferroic metal-organic framework / Y. Tian, A. Stroppa, Y. Chai, L. Yan, S. Wang, P. Barone, S. Picozzi, Y. Sun // *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4. – P. 6062. doi: 10.1038/srep06062.
13. Gomez-Aguirre L. C. Magnetic ordering-induced multiferroic behavior in $[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ metal-organic framework/ L. Claudia Gomez-Aguirre, B. Pato-Doldan, J. Mira, S. Castro-Garcia, M. A. Senaris-Rodriguez, M. Sanchez-Andujar, J. Singleton, V. S. Zapf // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 1122–1125. doi: 10.1021/jacs.5b11688.
14. Li P.-F. Unprecedented ferroelectric-antiferroelectric-paraelectric phase transitions discovered in an organic-inorganic hybrid perovskite / P.-F. Li, W.-Q. Liao, Y.-Y. Tang, H.-Y. Ye, Y. Zhang, R.-G. Xiong // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 8752–8757. doi: 10.1021/jacs.7b04693.
15. Ramesh R. Materials science: Emerging routes to multiferroics / R. Ramesh // *Nature* – 2009. – V. 461. – P. 1218. doi: 10.1038/4611218a.
16. Saparov B. Organic-inorganic perovskites: Structural versatility for functional materials Design / B. Saparov, D. B. Mitzi // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – P. 4558–4596. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
17. Li W. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites / W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend, A. K. Cheetham // *Nat. Rev. Mater.* – 2017. – V. 2. – P. 201699. doi: 10.1038/natrevmats.2016.99.
18. Kapustianyk V. Tuning a Sign of Magnetoelectric Coupling in Paramagnetic $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ Crystals by Metal Ion Substitution / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czaplá, V. Rudyk, R. Serkiz, N. Ostapenko, I. Hirnyk, J.-F. Dayen, M. Bobnar, R. Gumeniuk, B. Kundys // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – P. 14109 (8 p.). doi: 10.1038/s41598-017-14388-8.
19. Kirpichnikova L. F. Ferroelectricity in the dimethylamin-aluminiumsulphate crystal

- / L. F. Kirpichnikova, L. A. Shuvalov, N. R. Ivanov, B. N. Prasolov, E. F. Andreyev // *Ferroelectrics*. – 1989. – V. 96. – P. 313–317. doi: 10.1080/00150198908216791.
20. Kapustianik V. Anomalous dielectric behaviour of $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ crystals in the ferroelectric phase / V. Kapustianik, M. Fally, H. Kabelka, H. Warhanek // *J. Phys. Condens. Matter* – 1997. – V. 9. – P. 723. doi: 10.1088/0953-8984/9/3/012.
21. Volkel G. Local order-disorder behaviour in Cr^{3+} -doped dimethylammonium aluminium sulphate hexahydrate (DMAAS) studied by electron paramagnetic resonance / G. Volkel, R. Bottcher, D. Michel, Z. Czapla, J. Banys // *J. Phys. Condens. Matter* – 2000. – V. 12. – P. 4553. doi: 10.1088/0953-8984/12/21/302.
22. Kapustianik V. Dielectric and spectral properties of DMAAS ferroelectric crystals doped with chromium / V. Kapustianik, Z. Czapla, R. Tchukvinskyi, A. Batiuk, Yu. Eliyachevskyy, Yu. Korchak, and V. Rudyk // *Phys. Stat. Solidi A* – 2004. – V. 201. – P. 139–147. doi: 10.1002/pssa.200306717.
23. Zhang W. Ferroelectric metal–organic frameworks / W. Zhang, R.-G. Xiong // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – P. 1163–1195. doi: 10.1021/cr200174w.
24. Kapustianyk V. Phase transitions and fundamental ferroelectric dispersion in $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ crystals / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, S. Dacko, O. Czupinski, V. Rudyk, R. Serkiz, S. Sereda, S. Semak // *Acta Phys. Pol. A*. – 2015. – V. 127. – P. 791–794. doi: 10.12693/APhysPolA.127.791.
25. Mon M. Postsynthetic approach for the rational design of chiral ferroelectric metal–organic frameworks / M. Mon, J. Ferrando-Soria, M. Verdaguer, C. Train, C. Paillard, B. Dkhil, C. Versace, R. Bruno, D. Armentano, E. Pardo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 8098–8101. doi: 10.1021/jacs.7b03633.
26. Xu W.-J. A molecular perovskite with switchable coordination bonds for high-temperature multiaxial ferroelectric / W.-J. Xu, P.-F. Li, Y.-Y. Tang, W.-X. Zhang, R.-G. Xiong, X.-M. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 6369–6375. doi: 10.1021/jacs.7b01334.
27. Zhang W.-Y. Optoelectronic duple bistable switches: A bulk molecular single crystal and unidirectional ultraflexible thin film based on imidazolium fluorochromate / W.-Y. Zhang, Q. Ye, D.-W. Fu, R.-G. Xiong // *Adv. Funct. Mater.* – 2017. – V. 27. – P. 1603945–1603953. doi: 10.1002/adfm.201603945.
28. Kapustianyk V. On the Magnetoelectric Effect in Paramagnetic $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ Crystals / V. Kapustianyk, N. Loboda, Yu. Eliyashevskyy, S. Semak // *Low Temp. Phys.* – 2019. – V. 45, No. 8. – P. 1045–1052. doi: 10.1063/1.5116538.
29. Pietraszko A. Crystal structures of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CD}_3)_2\text{ND}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / A. Pietraszko, K. Lukaszewicz, L. F. Kirpichnikova // *Acta Cryst. A*. – 1993. – V. 49. – P. 253–253.
30. Андреев Е. Ф. Фазовые переходы в кристалле диметиламмоний-галлийсульфата / Е. Ф. Андреев, В. М. Варикаш, Л. А. Шувалов // *Изв. АН СССР, Серия. Физ.* – 1991. – Т. 55, № 3. – С. 572–574.
31. Kapustianyk V. The Effect of Metal Ion Substitution on the Dielectric Dispersion in $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ Crystals / V. Kapustianyk, S. Semak, Yu. Eliyashevskyy, S. Sereda // *Journ. of Phys. Stud.* – 2019. – V. 23, No. 3. – P. 3706. doi: 10.30970/jps.23.3706.

32. Kapustianyk V. Chromium doped $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ crystal – representative of a new family of magnetoelectric materials / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, A. Feher, R. Tarasenko, V. Tkac, U. Mostovoi // *Mater. Res. Express.* – 2022. – V.9. – P. 116301–116311. doi: 10.1088/2053-1591/ac95ff.
33. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr. A.* – 1976. – V. 32. – P. 751–767. doi: 10.1107/S0567739476001551.
34. Kapustianyk V. Magnetodielectric Effect in a New Multiferroic Crystals of Tetraethylammonium Tetrahalogenocobaltate / V. Kapustianyk, S. Semak, P. Yonak, B. Kundys, Yu. Chornii // *Proceedings of XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019)*, September 16–18, Lviv, Ukraine, 2019. – P. 268–271. doi: 10.1109/ELIT.2019.8892340.
35. Hou S. L. Paramagnetoelectric effects in $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ / S. L. Hou, N. Bloembergen // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 138. – P. A1218. doi: 10.1103/PhysRev.138.A1218.
36. Ponomarev B. K. Magnetoelectrical effect in paramagnetic rare-earth molybdates / B. K. Ponomarev, S. A. Ivanov, B. S. Red'kin, V. N. Kurlov // *Physica B* – 1992. – V. 177. – P. 327. doi: 10.1016/0921-4526(92)90124-B.
37. Thomson R. I. Elastic relaxation behavior, magnetoelastic coupling, and order-disorder processes in multiferroic metal-organic frameworks / R. I. Thomson, P. Jain, A. K. Cheetham, M. A. Carpenter // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – P. 214304. doi: 10.1103/PhysRevB.86.214304.
38. Stasyuk I. V. Microscopic Model of Phase Transition in the Crystals of DMAAlS and DMAGaS Type / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // *Journ. of Phys. Stud.* – 2000. – V. 4. – P. 92–99. doi: 10.30970/jps.04.92.
39. Kapustianyk V. Comparative Study of Ferroelectric Properties of $\text{DMAMe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ (Me=Al, Ga) Crystals / V. Kapustianyk, Z. Czaplá, S. Dacko, V. Rudyk, N. Ostapenko // *Ferroelectrics* – 2017. – V. 510. – P. 80–86. doi: 10.1080/00150193.2017.1327291.

References

1. B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, S. Semak, Ch. Simon, I. Bakaimi, *Phys. Rev. B* **81**, 224434 (2010). doi: 10.1103/PhysRevB.
2. D. Di Sante, A. Stroppa, P. Jain, S. Picozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18126–18130 (2013). doi: 10.1021/ja408283a.
3. B. Huang, B. Y. Wang, Z. Y. Du, W. Xue, W. J. Xu, Y. J. Su, W. X. Zhang, M. H. Zeng, X. M. Chen, *J. Mater. Chem. C* **4**, 8704–8710 (2016). doi: 10.1039/C6TC02715F.
4. N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694–6709 (2000). doi: 10.1021/jp000114x.
5. Y. Tokura, N. Kida, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* **369**, 3679–3694 (2011). doi: 10.1098/rsta.2011.0150.
6. W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* **442**, 759–765 (2006). doi: 10.1038/nature05023.
7. K. Singh, B. Kundys, M. Poienar, C. Simon, *J. Phys. Condens. Matter.* **22**, 445901 (2010). doi: 10.1088/0953-8984/22/44/445901.

8. W. Wang, L.-Q. Yan, J.-Z. Cong, Y.-L. Zhao, F. Wang, S.-P. Shen, T. Zou, D. Zhang, S.-G. Wang, X.-F. Han, Y. Sun, *Sci. Rep.* **3**, 2024 (2013). doi: 10.1038/srep02024.
9. H. Cui, Z. Wang, K. Takahashi, Y. Okano, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15074–15075 (2006). doi: 10.1021/ja0665390.
10. P. Jain, V. Ramachandran, R. J. Clark, H. D. Zhou, B. H. Toby, N. S. Dalal, H. W. Kroto, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13625–13627 (2009). doi: 10.1021/ja904156s.
11. D.-W. Fu, W. Zhang, H.-L. Cai, Y. Zhang, J.-Z. Ge, R.-G. Xiong, S. D. Huang, T. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 11947–11951 (2011). doi: 10.1002/anie.201103265.
12. Y. Tian, A. Stroppa, Y. Chai, L. Yan, S. Wang, P. Barone, S. Picozzi, Y. Sun, *Sci. Rep.* **4**, 6062 (2014). doi: 10.1038/srep06062.
13. L. Claudia Gomez-Aguirre, B. Pato-Doldan, J. Mira, S. Castro-Garcia, M. A. Senaris-Rodriguez, M. Sanchez-Andujar, J. Singleton, V. S. Zapf, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1122–1125 (2016). doi: 10.1021/jacs.5b11688.
14. P.-F. Li, W.-Q. Liao, Y.-Y. Tang, H.-Y. Ye, Y. Zhang, R.-G. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 8752–8757 (2017). doi: 10.1021/jacs.7b04693.
15. R. Ramesh, *Nature* **461**, 1218 (2009). doi: 10.1038/4611218a.
16. B. Saporov, D. B. Mitzi, *Chem. Rev.* **116**, 4558–4596 (2016). doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
17. W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend, A. K. Cheetham, *Nat. Rev. Mater.* **2**, 201699 (2017). doi: 10.1038/natrevmats.2016.99.
18. V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czaplá, V. Rudyk, R. Serkiz, N. Ostapenko, I. Hirnyk, J.-F. Dayen, M. Bobnar, R. Gumeniuk, B. Kundys, *Sci. Rep.* **7**, 14109 (2017). doi: 10.1038/s41598-017-14388-8.
19. L. F. Kirpichnikova, L. A. Shuvalov, N. R. Ivanov, B. N. Prasolov, E. F. Andreyev, *Ferroelectrics* **96**, 313–317 (1989). doi: 10.1080/00150198908216791.
20. V. Kapustianik, M. Fally, H. Kabelka, H. Warhanek, *J. Phys. Condens. Matter.* **9**, 723 (1997). doi: 10.1088/0953-8984/9/3/012.
21. G. Volkel, R. Bottcher, D. Michel, Z. Czaplá, J. Banys, *J. Phys. Condens. Matter.* **12**, 4553 (2000). doi: 10.1088/0953-8984/12/21/302.
22. V. Kapustianik, Z. Czaplá, R. Tchukvinskyi, A. Batiuk, Yu. Eliyachevskyy, Yu. Korchak, and V. Rudyk, *Phys. Stat. Solidi A* **201**, 139–147 (2004). doi: 10.1002/pssa.200306717.
23. W. Zhang, R.-G. Xiong, *Chem. Rev.* **112**, 1163–1195 (2012). doi: 10.1021/cr200174w.
24. V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czaplá, S. Dacko, O. Czupinski, V. Rudyk, R. Serkiz, S. Sereda, S. Semak, *Acta Phys. Pol. A.* **127**, 791–794 (2015). doi: 10.12693/APhysPolA.127.791.
25. M. Mon, J. Ferrando-Soria, M. Verdaguer, C. Train, C. Paillard, B. Dkhil, C. Versace, R. Bruno, D. Armentano, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 8098–8101 (2017). doi: 10.1021/jacs.7b03633.
26. W.-J. Xu, P.-F. Li, Y.-Y. Tang, W.-X. Zhang, R.-G. Xiong, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6369–6375 (2017). doi:10.1021/jacs.7b01334.

27. W.-Y. Zhang, Q. Ye, D.-W. Fu, R.-G. Xiong, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1603945–1603953 (2017). doi: 10.1002/adfm.201603945.
28. V. Kapustianyk, N. Loboda, Yu. Eliyashevskyy, S. Semak, *Low Temp. Phys.* **45**, 1045–1052 (2019). doi: 10.1063/1.5116538.
29. A. Pietraszko, K. Lukaszewicz, L. F. Kirpichnikova, *Acta Cryst. A* **49**, 253–253 (1993).
30. E. F. Andreyev, V. M. Varikash, L. A. Shuvalov, *Izv. AN SSSR, Ser. Phys.* **55**, 572–574 (1991).
31. V. Kapustianyk, S. Semak, Yu. Eliyashevskyy, S. Sereda, *Journ. of Phys. Stud.* **23**, 3706 (2019). doi: 10.30970/jps.23.3706.
32. V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, A. Feher, R. Tarasenko, V. Tkac, U. Mostovoi, *Mater. Res. Express* **9**, 116301–116311 (2022). doi: 10.1088/2053-1591/ac95ff.
33. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751–767 (1976). doi: 10.1107/S0567739476001551.
34. V. Kapustianyk, S. Semak, P. Yonak, B. Kundys, Yu. Chornii, *Proceedings of XI-th International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019)*, September 16 – 18, Lviv, Ukraine, 2019. – P. 268–271. doi: 10.1109/ELIT.2019.8892340.
35. S. L. Hou, N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **138**, A1218 (1965). doi: 10.1103/PhysRev.138.A1218.
36. B. K. Ponomarev, S. A. Ivanov, B. S. Red'kin, V. N. Kurlov, *Physica B* **177**, 327 (1992). doi: 10.1016/0921-4526(92)90124-B.
37. R. I. Thomson, P. Jain, A. K. Cheetham, M. A. Carpenter, *Phys. Rev. B* **86**, 214304 (2012). doi: 10.1103/PhysRevB.86.214304.
38. I. V. Stasyuk, O. V. Velychko, *Journ. of Phys. Stud.* **4**, 92–99 (2000). doi: 10.30970/jps.04.92.
39. V. Kapustianyk, Z. Czaplá, S. Dacko, V. Rudyk, N. Ostapenko, *Ferroelectrics* **510**, 80–86 (2017). doi: 10.1080/00150193.2017.1327291.

Статтю отримано: 24.10.2023
Прийнято до друку: 23.11.2023

Magnetoelectric effect in $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}_{0.935}\text{Cr}_{0.065}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ferroelectric

V. Kapustianyk, Yu. Eliashevskiy, U. Mostovoi, Yu. Chornii

*Ivan Franko National University of Lviv,
Department of Solid State Physics,
Dragomanova Str., 50, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk*

The paper is devoted to study of the ferroelectric and magnetic properties as well of the magnetoelectric interactions in $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Ga}_{0.935}\text{Cr}_{0.065}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (DMAG_{0.935}Cr_{0.065}S) solid solution. Performed investigations revealed clear evidence of the ferroelectric phase transition connected with a complicated mechanism of ordering of the different dimethylammonium cations carrying the electric dipoles. The temperature and field dependences of the magnetic susceptibility testify that the ordered magnetic phase is expected to be observed below 0.36 K. A considerable magnetoelectric interactions were observed within the paramagnetic and simultaneously ferroelectric phase of DMAG_{0.935}Cr_{0.065}S crystal. The considerable negative magnetoelectric effect was found to be within the ferroelectric phase of this crystal – polarization decreases under the action of magnetic field. In the narrow temperature range in vicinity of the Curie point DMAG_{0.935}Cr_{0.065}S solid solution was found to possess the largest values of the coefficient of ME interaction as well as the largest magnetodielectric effect within the family of ferroics with organic cation and transition metal ions complexes. The model describing the observed variants of the magnetoelectric coupling was proposed. The applied magnetic field through the magnetostriction effect changes the level of the local lattice deformations caused by metal ion substitution. Due to this the applied magnetic field changes Cr-Cr distances and modifies the hydrogen bonds and process of the dimethylammonium groups ordering, affecting the value of spontaneous polarization. The observed maximum of the magnetoelectric coupling coefficient at the Curie point arises due the shift of the first order phase transition under the action of applied magnetic field and the coexistence of the paraelectric and ferroelectric phases in the vicinity of T_{c1} respectively.

Key words: magnetoelectric coupling, magnetodielectric effect, ferroics, spontaneous polarization, magnetostriction, dielectric permittivity, magnetic susceptibility.