

ОСОБЛИВОСТІ ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ І ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ НАНО- І МІКРОКРИСТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ [NH₂(CH₃)₂]Al_{0.8}Cr_{0.2}(SO₄)₂×6H₂O

Н. А. Лобода^{1,2}, В. Б. Капустяник^{1,2}, Ю. І. Еліяшевський¹, Б. Я. Кулик¹, Р. Я. Серкіз¹,
З. Чапля^{3,4}, Р. В. Біляк¹

¹ Фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна,
e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk

² Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна

³ Фізичний факультет, Опольський технологічний університет,
вул. Озимська, 75, м. Ополь, 45370, Польща

⁴ Інститут експериментальної фізики Вроцлавського університету,
пл. М. Борна, 9, м. Вроцлав, 50204, Польща

(Отримано 08 березня 2018 р.; в остаточному вигляді — 01 червня 2018 р.)

Робота присвячена вивченню особливостей доменної структури у твердих розчинах [NH₂(CH₃)₂]Al_{0.8}Cr_{0.2}(SO₄)₂×6H₂O. Доменну структуру досліджували із застосуванням оптичної, атомно-силової та растрової електронної мікроскопії. Показано, що досліджувані кристали переважно виростають у полідоменному стані. У цьому випадку за даними енергодисперсійного аналізу сусідні домени характеризуються різним умістом хрому — відповідно 17.6% і 20%. Показано, що термодинамічні умови росту істотно залежать від механічних напружень, що дозволяє впливати на розподіл хрому по об'єму зразка. Крім цього, досліджували особливості формування специфічної структури нано- і мікрочастінок на поверхні монокристала. Установлено, що за умови відносно високої вологості атмосферного повітря на поверхні з'являються наночастинки у формі zdeформованих гексагонів, які надалі виростають до розмірів порядку десятків мікронів протягом 72 год. Запропоновано модель, яка описує природу й динаміку цього процесу.

Ключові слова: мультиферроїк, домени, сегнетоеластик, мікрочастинки, наночастинки, магнітоелектричні взаємодії.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.22.2703>

PACS number(s): 75.85.+t, 77.84.-s, 81.07.-b

I. ВСТУП

Останніми роками широко вивчають сегнетоелектричні кристали NH₂(CH₃)₂Me(SO₄)₂×6H₂O (DMA_{Me}S, Me = Al, Ga, Cr) та споріднені з ними кристали з алкіламін-катионом і комплексами йонів перехідних металів [1]. Актуальність дослідження таких об'єктів насамперед зумовлена тим, що вони є потенційними мультиферроїками [2–5].

Сегнетоелектричний кристал NH₂(CH₃)₂Al(SO₄)₂×6H₂O (DMAAlS) належить до органічно-неорганічних функціональних матеріалів, які, як відомо, мають сегнетоелектричні властивості за температур, нижчих від 152 К [6]. Кристалічна структура DMAAlS [7] складається з катіонів Al, оточених шістьма молекулами води у вершинах октаедра, (SO₄)²⁻-тетраєдрів та деметиламонієвих катіонів [NH₂(CH₃)₂]⁺, що зв'язані між собою тривимірною сіткою водневих зв'язків. З пониженням температури кристал зазнає фазового переходу другого роду з параелектричної (сегнетоеластичної) фази, якщо T_c = 152 К, у сегнетоелектричну фазу [3]. Цей фазовий

перехід належить до типу впорядкування зі зміною симетрії 2/m → m. Перехід пов'язаний з упорядкуванням полярних катіонів DMA, що здійснюють обертання навколо напрямку C-C в параелектричній фазі і впорядковуються тільки за просторово-часового усереднення в сегнетоелектричній фазі [8, 9].

Ізоморфне заміщення йонів металів у згаданій родині сполук є перспективним напрямом створення нових матеріалів з принципово новими властивостями. Зокрема, з метою отримання матеріалів з магнітоелектричними (ME) взаємодіями були синтезовані тверді розчини [NH₂(CH₃)₂]Al_{1-x}Cr_x(SO₄)₂×6H₂O (DMAAl_{1-x}Cr_xS) з x = 0.2 і 0.065. Причому продемонстровано, що величиною і навіть знаком таких взаємодій можна керувати, змінюючи ступінь ізоморфного заміщення йона металу [6]. Доцільно припустити, що у кристалічній структурі [NH₂(CH₃)₂]Al_{1-x}Cr_x(SO₄)₂×6H₂O з x = 0.2 і 0.065 октаедри з магнітними атомами Cr і немагнітними атомами Al є статистично розподіленими.

Установлено, що завдяки ізоморфному заміщенню хромом температура сегнетоелектричного фазового

переходу (T_c) підвищується нелінійно, причому зміщення є істотнішим для кристалів з вмістом хрому 6.5%. Магнітне поле, прикладене вздовж полярної осі, підвищує спонтанну поляризацію для зразка з $x = 0.065$ і зміщує T_c до вищих значень, тоді як зворотний ефект спостерігається для $x = 0.2$. Коефіцієнт МЕ взаємодії $\alpha_{ME} = 1.7$ нСм/м, отриманий для кристала з вмістом Cr $x = 0.2$, є одним з найвищих для відомих на сьогодні матеріалів. Виявлена зміна знака α_{ME} за малої зміни концентрації Cr відкриває шлях для інженерії МЕ взаємодії [10–14].

Метою цієї роботи було детальне дослідження доменної структури кристалів $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$, оскільки доменна структура істотно впливає на їхні макроскопічні властивості, поміж ними і на магнітні властивості [10]. Особливо ефективним методом дослідження різних типів доменів у фероїках є зондова мікроскопія, яка завдяки комбінації різних режимів роботи розглядається як потужний інструмент розв'язання цієї задачі, що забезпечує нанорозмірну роздільну здатність. При цьому слід мати на увазі, що за рахунок малої кривини вістря атомно-силового мікроскопа створюється надзвичайно сильне електричне поле за низької різниці потенціалів, що робить АСМ дуже перспективним методом для зміни доменної структури, локальної переполяризації та створення впорядкованої доменної структури [10]. Окремої уваги заслуговувало вивчення впливу сегнетоеластичної доменної структури на розподіл хрому по зразку під час вирощування полідоменного монокристала $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$, а також особливостей формування нано- і мікрочастин на поверхні вирощеного монокристала за умови впливу певних технологічних факторів. Розв'язання таких задач вимагало застосування растрового електронного мікроскопа з використанням рентгенівського аналізатора для визначення елементного хімічного складу зразка.

II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Кристали $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$ вирощували за сталої температури 303 К з розчину, що містив сульфат алюмінію, сульфат диметиламонію та сульфат хрому з додаванням невеликої кількості сірчаної кислоти. Молярне співвідношення $\text{Al}^{3+}:\text{Cr}^{3+}$ в розчині становило 1:0.20. Перед експериментом зразки відпалювалися за температури, вищої від 320 К, для того, щоб усунути вплив поглинутої зразком атмосферної вологи.

Кристал полірували на полірувальниці з використанням алмазної пасти "АСМ НОМГ 0.5/0".

Концентрацію хрому в кожному зразку оцінювали за допомогою рентгенівського аналізатора з функцією енергодисперсійного аналізу, доступною в растровому електронному мікроскопі РЕММА 102-02.

Поверхню досліджували за допомогою зондового мікроскопа Solver P-47 PRO в напівконтактному режимі. Для спостереження доменної структури оптичним методом використовували поляризаційний мікроскоп ПОЛАМ С-111.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Тверді розчини $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$, подібно до вихідних кристалів DMAAIS, можуть вирости в монодоменному стані. Однак, навіть невелике прикладене механічне напруження приводить до виникнення структури сегнетоеластичних доменів зі 180-градусними доменними стінками, яку легко спостерігати за допомогою методу поляризаційної мікроскопії (рис. 1). Кут розвороту оптичних індикатрис сусідніх доменів становив $2\theta = 40^\circ$ і виявився дуже близьким до відповідного параметра для вихідного кристала [15].

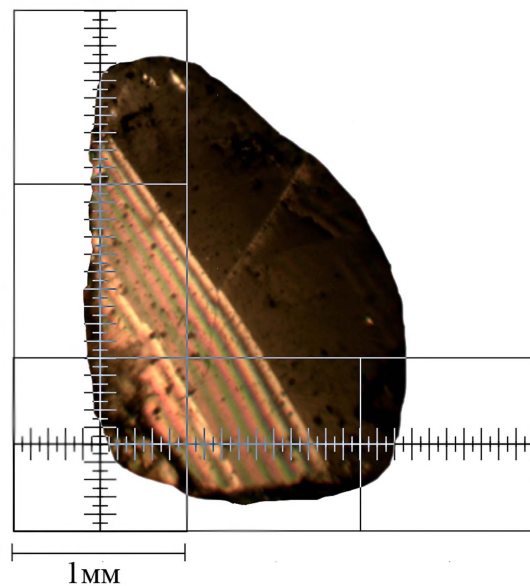


Рис. 1. Сегнетоеластична доменна структура кристала $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$, візуалізована методом поляризаційної мікроскопії на зрізі, перпендикулярному до напрямку [310].

Водночас переважна більшість кристалів $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$ одразу виростає в полідоменному стані, що, зокрема, підтверджується даними растрової електронної мікроскопії. На рис. 2 наведені зображення доменної структури, отримані в кількох режимах роботи РЕМ на поверхні неполірованого (а, б) і полірованого (в, г) монокристала. В обох випадках спостерігаємо чіткий рельєф, що відповідає доменній структурі. Середні розміри доменів становлять приблизно 6–10 мкм.

Важливо зазначити, що для кристалів, вирощених у монодоменному стані можна спостерігати доменну структуру в режимі ТОРО (рис. 2,в) після цілеспрямованого прикладання зовнішнього механічного тиску або внаслідок дії тиску, що виникає у процесі полірування зразка. В інших режимах РЕМ доменна структура не спостерігається (рис. 2,г).

На основі енергодисперсійного аналізу щойно вирощених полідоменних зразків встановлено, що Cr входить до складу сусідніх доменів неоднаково (рис. 3). Виявлені значення концентрації хрому у двох групах

ОСОБЛИВОСТІ ДОМЕННІЙ СТРУКТУРИ І ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ НАНО- І МІКРОКРИСТАЛІВ...

доменів, що відрізняються знаком механічного напруження, становили 17.6% і 20% відповідно. Таку відмінність можна пояснити різними термодинамічними умовами росту кристалів унаслідок різних знаків механічного напруження двох груп доменів, що супроводжуються різним ступенем заміщення йона металу. За даними енергодисперсійного аналізу домени,

зображені на рис. 2в,г, які були генеровані в первісно монодоменному зразку, характеризуються рівномірним розподілом хрому. Це означає, що прикладення механічного напруження до зразка, вирощеного в монодоменному стані, жодним чином не впливає на розподіл хрому навіть після переведення зразка в полідомений стан.

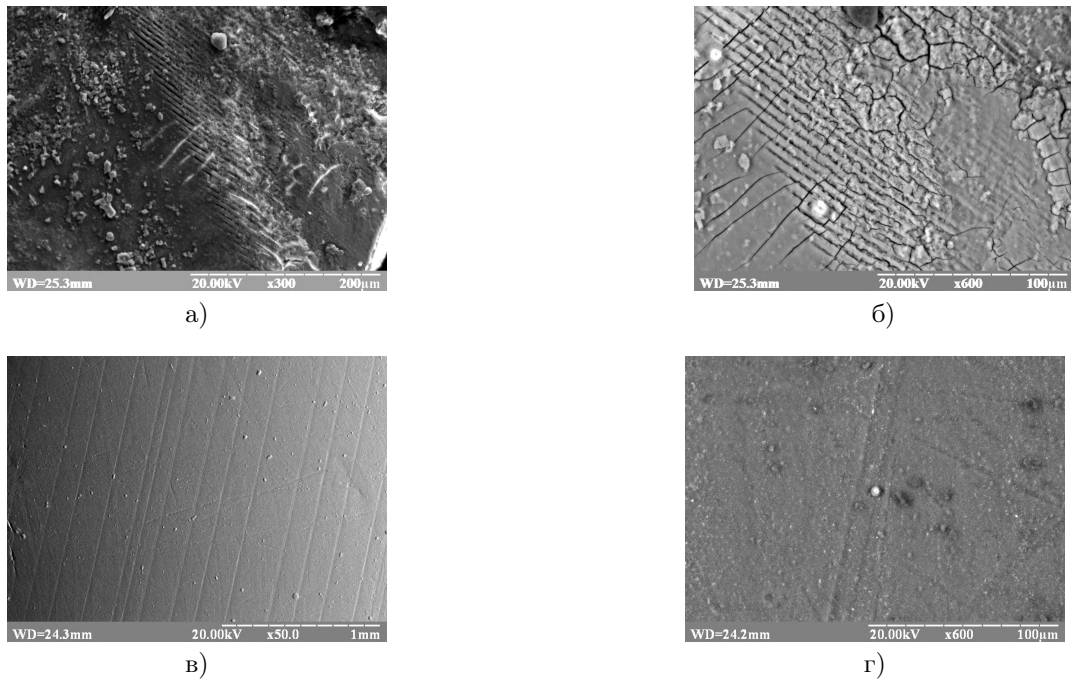


Рис. 2. Зображення сегнетоеластичної доменної структури щойно вирощеного неpolірованого кристала $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$ (а, б) та polірованого кристала (в, г), отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії: а) режим вторинних електронів; б) режим СОМРО; в) режим ТОРО; г) режим СОМРО.

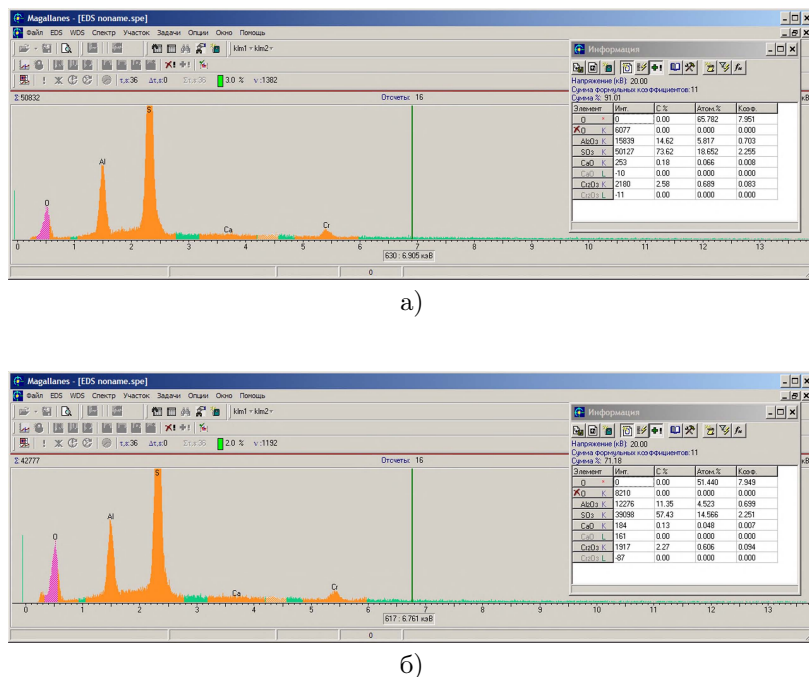


Рис. 3. Дані енергодисперсійного аналізу для кристала $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$: а) домен 1, б) домен 2.

Для вивчення властивостей кристалів, вирощених з водного розчину, неабияке значення мають умови зберігання зразків. При цьому визначальним є фактор рівня вологості навколишнього середовища. Виявилося, що після полірування кристали $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, незважаючи на незначну гігроскопічність, протягом тривалого часу (кількох тижнів чи навіть місяців) не змінюють своєї оптичної якості, якщо їх зберігають за звичної для лабораторних приміщень відносної вологості повітря в межах 40–70%. За вищої вологості зразки доцільно зберігати в ексикаторах. Водночас явища, пов'язані зі змінами під впливом підвищеної вологості (понад 70%), заслуговують особливої уваги. Виявилось, що вони зумовлені формуванням специфічної структури з поверхневих нано- чи мікрокристалів. Подібні ефекти вже вивчали на прикладі вандерваальсівських поверхонь у шаруватих кристалах типу CdI_2 [16].

Ситуація у кристалах $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ дещо відрізняється, оскільки вони не є шаруватими. Через те неможливо було отримати сколи цих кристалів. Тому зразки $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$ для досліджень попередньо полірували до максимальної оптичної якості, а потім на короткий час поміщали у приміщення за кімнатної температури, але з підвищеною вологістю

(понад 70%). Виявилось, що за таких обставин поверхня зразків уже за 1 год втрачала прозорість. Дослідження на зондовому мікроскопі Solver P-47 PRO дали змогу пояснити відповідні зміни на поверхні кристала. Зображення топології його поверхні (рис. 4) отримали в напівконтактному режимі сканування.

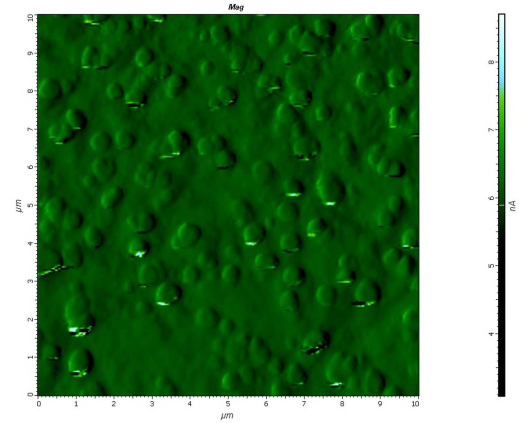
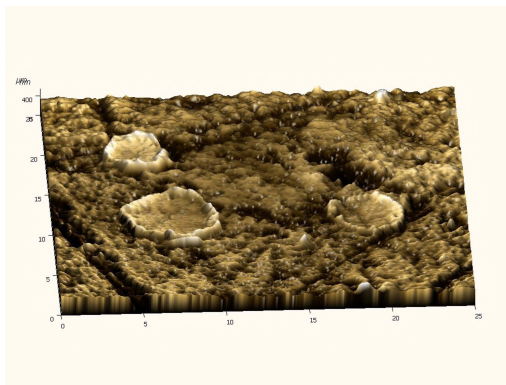
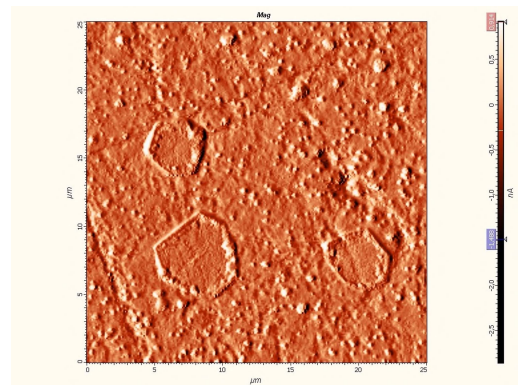


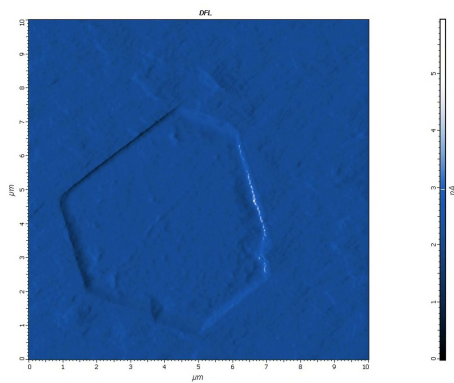
Рис. 4. Зображення поверхні кристала $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$ розміром 20x20 мкм після витримання відполірованого зразка в умовах підвищеної вологості впродовж 1 год, отримане при допоміжному сигналі Mag.



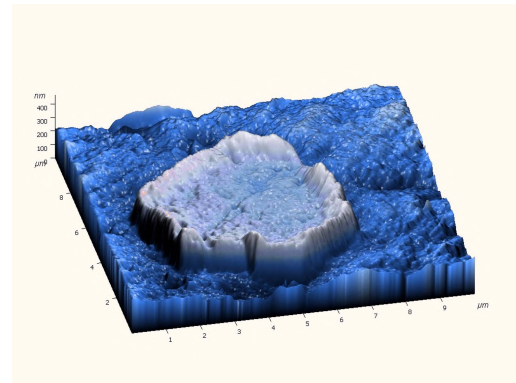
а)



б)



в)



г)

Рис. 5. АСМ-зображення поверхні монокристала $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$ з мікрокристалами, утвореними на поверхні впродовж 24 год після початку формування нано- і мікроструктури: (а, б) — двовимірне зображення топології поверхні, отримане в напівконтактному режимі; (в, г) — відповідна тривимірна візуалізація.

Поверхня виявилася вкритою мікрочастинками, розміри яких варіювалися від 100 нм до 700 нм, деякі об'єкти мають шестигранну форму, притаманну монокристам. Після витримання $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$ на повітрі впродовж 24 год вони збільшують свої середні розміри приблизно на порядок (\sim мкм) (рис. 5), а за 72 години їхні середні розміри зростають ще майже на порядок (понад 20 мкм) (рис. 6). Для аналізу динаміки зміни розмірів та інших параметрів nano- і мікрочастинок були застосовані різні форми представлення даних, отриманих за допомогою зондового мікроскопа (рис.5). Варто зазначити що підвищена вологість була необхідна для ініціювання росту nano- і мікрочастинок тільки на першому етапі (протягом першої години). Надалі процес відбувався і за звичної для лабораторних приміщень вологості в межах 40–70%.

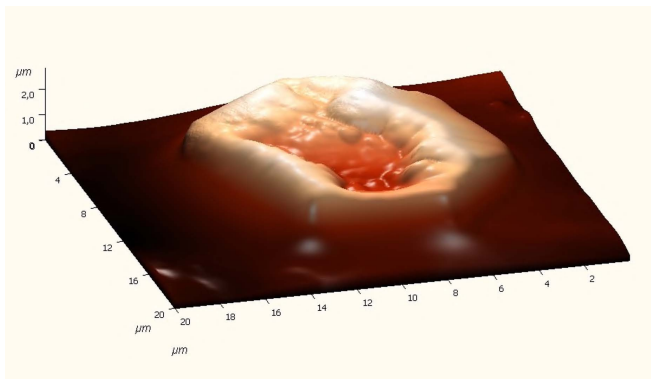
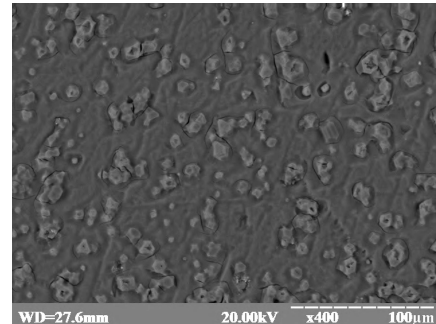
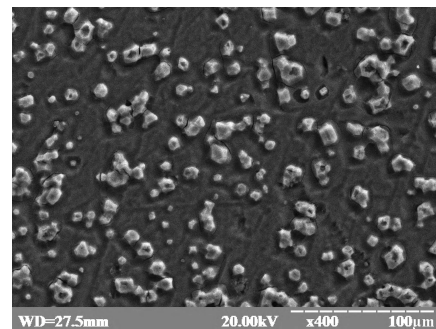


Рис. 6. Тривимірне зображення мікрочастинки на поверхні монокристалу $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$, утвореного впродовж 72 год після початку формування nano- і мікроструктури, отримане за допомогою зондового мікроскопа в напівконтактному режимі.

Детальні дослідження топології поверхні кристала методами АСМ засвідчили, що на тільки-но відполірованої поверхні зразка в атмосфері повітря виростають мікро- і нанокристали (рис. 5, 6) певної геометричної форми у вигляді zdeформованих гексагонів.

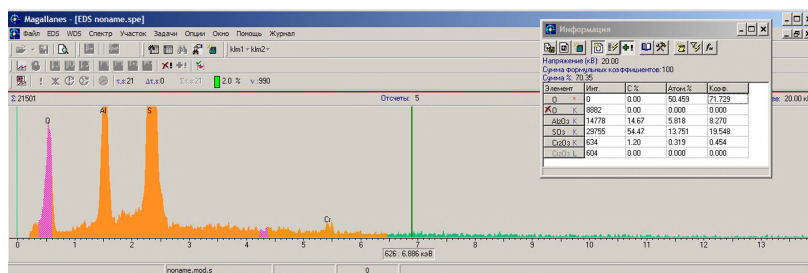


а)

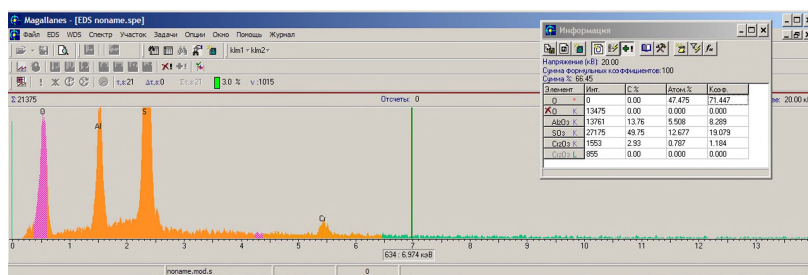


б)

Рис. 7. Зображення поверхні кристала $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$, отримане за допомогою растрового електронного мікроскопа: а) СОМРО режим, б) режим вторинних електронів.



а)



б)

Рис. 8. Результати енергодисперсійного аналізу: а) мікрочастинка, б) монокристал.

У процесі росту мікрокристали починають зрощуватися, тому на зображеннях не всі вони зберігають zdeформовану гексагональну форму. Як видно з рис. 7,а, в СОМРО-режимі мікрокристали виглядають світлішими. Це означає, що їхня густина відрізняється від густини вихідного монокристала. За допомогою енергодисперсійного аналізу (рис. 8) установлено, що Cr^{3+} в меншій концентрації (в 3.2 раза) впроваджується у склад мікрокристалів порівняно з вихідним матеріалом.

На основі проведених досліджень можна запропонувати модель росту нано- і мікрокристалів. За штучно створеної підвищеної вологості атмосферного повітря внаслідок певної гігроскопічності зразка, вода поглинається й конденсується на поверхні монокристала; відбувається його розчинення; утворюється насичений розчин. За мінімального зниження вологості чи пониження температури навколишнього середовища розчин стає перенасиченим і з нього починають спочатку рости нанокристали, які з часом перетворюються в мікрокристали. Процес продовжується завдяки поверхневому натягу — краплина вкриває мікрокристал і навколишню ділянку монокристала. При цьому відбувається постійне розчинення і ріст наночастинок мікрокристала.

IV. ВИСНОВКИ

Унаслідок комплексного дослідження сегнетоеластичної структури показано, що монокристали твердих

розчинів $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$ переважно виростають у полідоменному стані. Установлено, що значення концентрації хрому у двох групах доменів, що відрізняються знаком механічного напруження, істотно відрізняються — 17,6% і 20% відповідно. Таку відмінність можна пояснити неоднаковими термодинамічними умовами росту кристалів унаслідок різних знаків механічного напруження двох груп доменів, що супроводжуються різним ступенем заміщення йона металу. Такий висновок надзвичайно важливий для інженерії нових магнітоелектричних матеріалів, до яких належать і кристали $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, адже отримані результати засвідчують можливість цілеспрямованої зміни розподілу концентрації хрому по зразку твердого розчину. Адже, як установлено в [10], саме концентрація хрому є ключовим фактором, що визначає як величину, так і знак магнітоелектричних взаємодій. Отримано нову інформацію про опосередкований вплив механічних напружень на магнітні й магнітоелектричні взаємодії, очевидно, пов'язаний саме зі зміною концентрації хрому.

Запропоновано пояснення формування нано- і мікрокристалічних структур на поверхні монокристалів $\text{DMAAl}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{S}$ за умови підвищеної вологості навколишнього середовища. Воно є важливим не тільки для розуміння процесів вирощування й перекристалізації твердих розчинів типу $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, але й для подальшого їхнього практичного застосування в пристроях функціональної електроніки.

-
- [1] В. Б. Капустяник, *Фізика кристалічних фероїків з органічним катіоном* (Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, Львів, 2006).
- [2] V. Kundys *et al.*, *Phys. Rev.* **81**, 224434 (2010).
- [3] O. G. Vlokh *et al.*, *Ferroelectrics* **111**, 333 (1990).
- [4] D. Di Sante, A. Stroppa, P. Jain, S. Picozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18126 (2013).
- [5] B. Huang *et al.*, *J. Mater. Chem.* **4**, 8704 (2016).
- [6] L. F. Kirpichnikova, L. A. Shuvalov, N. R. Ivanov, B. N. Prasolov, E. F. Andreyev, *Ferroelectrics* **96**, 313 (1989).
- [7] A. Pietraszko, K. Lukaszewicz, L.F. Kirpichnikova, *Polish J. Chem.* **67**, 1877 (1993).
- [8] G. Volkel *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.* **12**, 4553 (2000).
- [9] V. Kapustianik *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **228**, 785 (2001).
- [10] V. Kapustianyk *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 14109 (2017).
- [11] V. Kapustianik *et al.*, *Phys. Status Solidi (a)* **201**, 139 (2004).
- [12] V. Kapustianyk *et al.*, *Phase Trans.* **90**, 175 (2017).
- [13] N. Ostapenko *et al.*, *J. Alloys Comp.* **730**, 417 (2018).
- [14] V. Kapustianyk, Z. Czaplá, S. Dacko, V. Rudyk, N. Ostapenko, *Ferroelectrics* **510**, 80 (2017).
- [15] О. Г. Влох *и др.*, *Физ. тверд. тела* **32**, 2881 (1990).
- [16] I.M. Bolesta *et al.*, *Ukr. J. Phys.* **60**, 1143 (2015).

**PECULIARITIES OF DOMAIN STRUCTURE AND THE FORMATION PROCESS OF
NANO- AND MICROCRYSTALS ON THE SURFACE OF $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Al}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$
SINGLE CRYSTALS**

N. A. Loboda^{1,2}, V. B. Kapustianyk^{1,2}, Yu. I. Eliyashevsky¹, B. Ya. Kulyk¹, R. Ya. Serkiz¹,
Z. Czapl^{3,4}, R. V. Bilyak¹

¹*Physical Department, Ivan Franko National University of Lviv
50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine,
e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk*

²*Scientific-Technical and Educational Center of Low-Temperature Studies,*

Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine

³*Department of Physics, Opole University of Technology, 75, Ozimska St., Opole, PL-45370, Poland*

⁴*Institute of Experimental Physics, University of Wrocław, 9, pl. M. Borna, Wrocław, PL-50204, Poland*

This article studies the peculiarities of the ferroelastic domain structure in $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Al}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ solid solutions. The domain structure was investigated using optical, atomic force and scanning electron microscopy. It has been shown that the investigated crystals predominately grow in a polydomain ferroelastic state. According to the data of the energy-dispersive X-ray analysis, in the case of a polydomain as-grown crystal, the neighbouring domains are characterized by different contents of chromium — 17.6% and 20% respectively. This means that due to different signs of mechanical stress in the two groups of domains, they will be characterized by noticeably different levels of metal ion substitution. Therefore, it has been found that the thermodynamic conditions of growth are highly stress-dependent and allow a variation of the Cr distribution within the sample volume. The peculiarities of the formation of the specific nano- and microcrystalline structure on the single crystal surface were also investigated. It has been found that if the humidity of the atmospheric air is relatively high, the nanocrystals of a distorted hexagonal shape appear on the surface, growing to the sizes of a few tens micrometers during 72 hours. A model describing the nature and dynamics of this process is proposed.