

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУ ЕВОЛЮЦІЮ ОПТИЧНОГО КРАЮ ПОГЛИНАННЯ В НОВОМУ СЕГНЕТОЕЛАСТОЕЛЕКТРИКУ [[CH₃]₂CHNH₃]₄Cd₃Cl₁₀:Cu

В. Б. Капустяник^{1,2}, П. К. Йонак¹, Р. Я. Серкіз¹, Ю. В. Чорній¹, З. Чапля^{3,4}

¹ Фізичний факультет, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна

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

³ Фізичний факультет, Технологічний університет м. Ополье
вул. Озімська, 75, м. Ополье, 45-370, Польща

⁴ Інститут експериментальної фізики, Вроцлавський університет,
пл. М. Борна, 9, м. Вроцлав, 50204, Польща
(Отримано 21 квітня 2019 р.)

Досліджено вплив легування йонами Cu²⁺ на температурну еволюцію краю оптичного поглинання в області фазових переходів у сегнетоеластоелектричних кристалах [[CH₃]₂CHNH₃]₄Cd₃Cl₁₀ (ІРАСС). Відносну концентрацію Cu²⁺ стосовно до Cd²⁺ у зразках [[CH₃]₂CHNH₃]₄Cd₃Cl₁₀:Cu (ІРАССС) визначали методом енергодисперсійного аналізу, наявного в растровому електронному мікроскопі, і вона дорівнювала 0.6±0.1%. Проведені дослідження виявили істотний вплив легування йонами Cu²⁺ на електрон- (екситон-) фононну взаємодію і, відповідно, на форму й температурну еволюцію оптичного краю поглинання кристалів ІРАСС. Установлено, що характерні параметри емпіричного правила Урбаха виявляють аномальну поведінку в точці фазового переходу T₂=293 К в ІРАССС. Показано, що низькоенергетичний край смуги перенесення заряду в цьому кристалі формується за участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу. З іншого боку, низькоенергетичний “хвіст” фундаментального краю поглинання для обох кристалів ІРАСС та ІРАССС формується за участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу або скелетних (чи трансляційних) коливань катіона ІРА.

Ключові слова: перехідні метали, перенесення заряду, оптична спектроскопія, фазові переходи, екситон-фононна взаємодія, правило Урбаха.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.3704>

PACS number(s): 05.70.Fh, 63.20.Kr, 71.35.Aa, 71.35.Cc

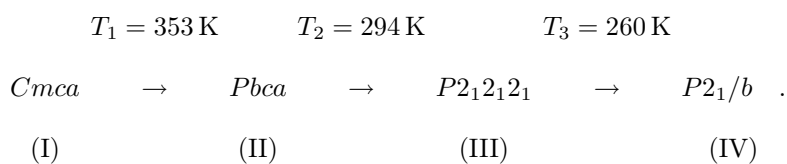
ВСТУП

Кристалам із кадмій-галогенними комплексами притаманна велика різноманітність типів організації структури, що можна використати для оптимізації фізичних властивостей такого типу матеріалів через катіон-аніонне заміщення [1,2]. Водночас сполуки кадмію є цікавим об'єктом для досліджень, завдяки тому, що вони часто відіграють визначальну роль у біологічних процесах [3].

До цього класу матеріалів можна віднести широкий спектр сполук з різними варіантами кадмій-галогенних поліедрів: [CdCl₃] [4], [Cd₃Cl₉] [5], [CdCl₄], [Cd₃Cl₁₀] [6], [CdCl₆] [7] та [Cd₃Cl₁₁] [8]. Кристали [C₆H₁₀N₂]₂Cd₃Cl₁₀ та [C₄H₁₄N₂]₂Cd₃Cl₁₀ мають аніон-

ну структуру, що складається з одновимірних полімерних ланцюгів (Cd₃Cl₁₀)⁴ⁿ⁻ⁿ [9]. З іншого боку, кристалам типу [C₆H₈N]⁴⁺ та [Cd₃Cl₁₀]⁴⁻ притаманна двовимірні шарувата структура [1].

У кристалах [[CH₃]₂CHNH₃]₄Cd₃Cl₁₀ (ІРАСС) структура сформована двовірною сіткою комплексів Cd₃Cl₁₀, з'єднаних ізопропіламонієвими катіонами (ІРА). За даними праці [10], октаедри CdCl₆ зі спільними гранями формують поліаніон [Cd₃Cl₁₀]⁴⁻. У кристалах ІРАСС виявлено низку фазових переходів за зміни температури, які супроводжувалися зміною точкової групи симетрії. На основі даних діелектричних, дилатометричних, рентгеноструктурних, калориметричних та оптичних досліджень була встановлена наявність трьох фазових переходів [10–12]:



Фазовий перехід типу заміщення за 353 К зумовлений деформацією аніонної ґратки, тоді як решта фазових переходів — упорядкуванням органічних катіонів.

Для отримання детальнішої інформації про характер структурних змін під час фазових переходів були вирощені кристали з частковим заміщенням йонів Cd^{2+} на Cu^{2+} — $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ (далі ІРАССС). Комплекси йонів Cu^{2+} разом із навколишніми лігандами в такому випадку можна розглядати як своєрідні “зонди” для виявлення як завгодно малих змін кристалічної структури методами оптичної спектроскопії. Кристали ІРАССС досліджували методом абсорбційної спектроскопії з використанням підходів теорії кристалічного поля для їх інтерпретації [13]. У праці [14] з використанням методу атомно-силової мікроскопії вперше спостерігали сегнетоеластоелектричні домени в діапазоні температур 253–293 К, що дозволило віднести кристали ІРАССС до фероїків другого порядку. Встановлено, що послідовність фазових переходів у кристалі ІРАССС подібна до відповідної у “вихідному” ІРАСС. Водночас зафіксовано зміщення температур фазових переходів, які спостерігали, відповідно, за 358, 293 та 253 К в режимі охолодження [13, 14]. На основі термодинамічного аналізу температурної залежності оптичного двозаломлення встановлено, що перехід за $T_2=293$ К можна віднести до фазових переходів першого роду, близьких до другого роду [13]. Дослідження температурної зміни форми й положення краю оптичного поглинання можуть надати важливу додаткову інформацію про зміни структури й характеру електрон- (екситон-) фононної взаємодії (ЕФВ) під час фазових переходів. Особливе значення таких досліджень зумовлене не тільки тим, що кристали ІРАССС належать до рідкісного класу сегнетоеластоелектриків, але й тим, що завдяки наявності домішок йонів Cu^{2+}

їх можна розглядати як потенційні мультифероїки. Справді, у споріднених кристалах з комплексами йонів міді й кобальту виявлено співіснування магнітного й сегнетоелектричного впорядкування, що є необхідною передумовою для реалізації магнітоелектричних взаємодій [15, 16].

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Світло-жовті кристали ІРАССС вирощені за $T = 304$ К з водного розчину солей $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 та $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, узятих у стахіометричному співвідношенні з невеликим надлишком HCl .

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

Зразки для досліджень виготовляли у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 0.2–0.5 мм.

Для автоматизованого запису спектрів поглинання використовували комп'ютеризований спектрофотометр Specord M40. Необхідне значення температури зразка, що був у кріостаті, встановлювали з допомогою системи “Утрекс”.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для підтвердження наявності та концентрації йонів Cu^{2+} в кристалі ІРАССС використано енергодисперсійний аналіз (рис. 1). За його даними, зразки характеризуються рівномірним розподілом міді. Відносна концентрація Cu щодо Cd в зразках становила $0.6 \pm 0.1\%$ і виявилася близькою до відповідного співвідношення в розчині.

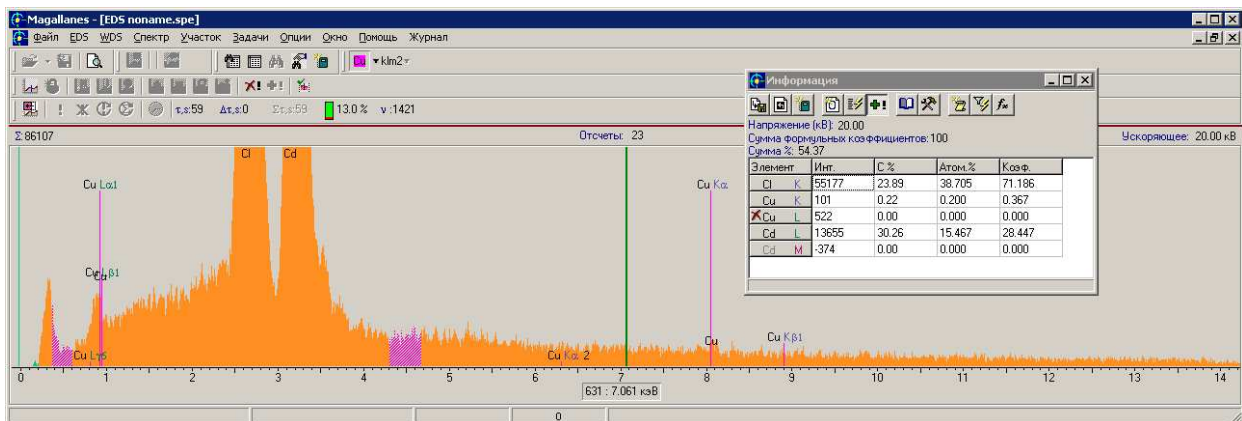


Рис. 1. Дані енергодисперсійного аналізу для кристала ІРАССС, усереднені по поверхні.

На рис. 2 наведено спектри поглинання кристалів ІРАСС і ІРАССС. Широка асиметрична смуга з максимумом в околі 850 нм, зображена на вставці, відповідає внутрішньойонним переходам йона Cu^{2+} . Тем-

пературна еволюція оптичного поглинання, зумовленого цими переходами, детально вивчена у роботі [13]. Піки, що спостерігаються в діапазоні енергій, вищих за 2.9 еВ (250–470 нм), можуть бути віднесені до пе-

реходів перенесення заряду (ПЗ) $C13p \rightarrow Cu3d$. У ділянці довжин хвиль $\lambda < 250$ нм в обох кристалах спостерігається край власного поглинання, сформований електронними переходами $C13p \rightarrow Cd5s$, які будуть детально проаналізовані далі.

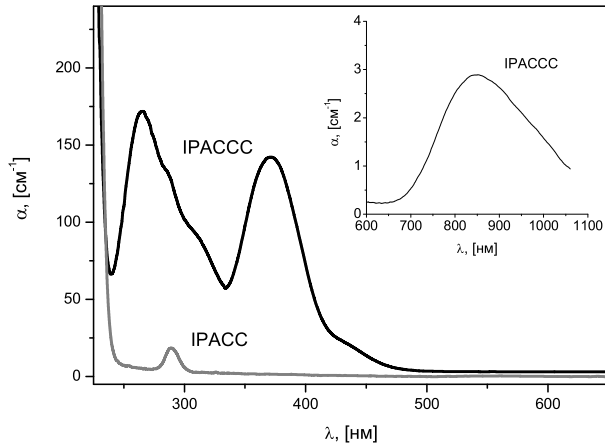


Рис. 2. Спектри поглинання кристалів IPASS та IPACSS, отримані за кімнатної температури для поляризації світла $E \parallel a$.

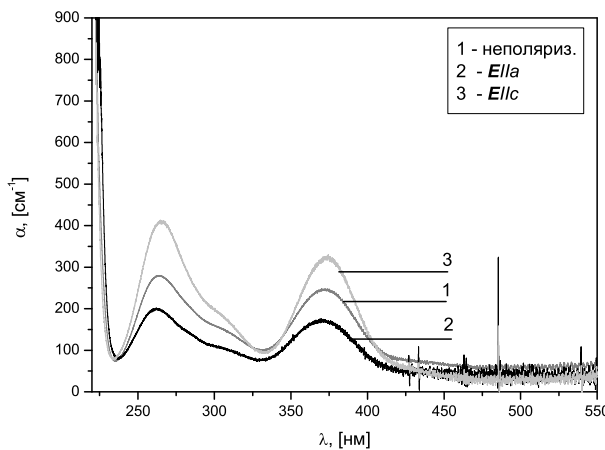


Рис. 3. Абсорбційні спектри для кристала IPACSS, отримані за кімнатної температури для поляризацій $E \parallel a$, $E \parallel c$ та в неполяризованому світлі.

Фундаментальний край поглинання не виявляє помітного плеохроїзму (рис. 3). Водночас як інтенсивність, так і положення смуг ПЗ більшою мірою залежать від поляризації світла.

Наявність домішки Cu^{2+} у кристалах IPACSS може істотно вплинути на характер і силу ЕФВ. Саме

тому дослідження температурної еволюції краю поглинання у згаданих кристалах доцільно розглядати як цікаву самостійну наукову проблему. Вона залишається важливою для фізики твердого тіла насамперед завдяки різноманітності спроб пояснити появу низькоенергетичного “хвоста” крайової смуги в різних кристалах. Температурна еволюція краю поглинання у споріднених кристалах родини A_2BX_4 з алкіламінікатионом детально проаналізована в праці [17]. Показано, що для більшості фаз цих кристалів, низькоенергетична частина краю поглинання описується емпіричним правилом Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left\{ \frac{\sigma(T)}{\kappa_B T} (\hbar\omega - E_0) \right\}, \quad (1)$$

де α_0, E_0 — константи; $\hbar\omega$ — енергія фотонів та κ_B — стала Больцмана. $\sigma(T)$ описує ступінь розмиття краю поглинання.

Відповідальними за експоненційну форму краю поглинання у сполуках типу A_2BX_4 та ABX_3 з алкіламінікатионом є електрон- чи екситон-фононна взаємодія. Параметр $\sigma(T)$ у такому випадку описується співвідношенням:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2\kappa_B T}{\hbar\omega_0} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega_0}{2\kappa_B T} \quad (2)$$

де σ_0 — параметр, пов’язаний з константою ЕФВ; $\hbar\omega_0$ — ефективна енергія фононів, що беруть участь в ЕФВ.

У праці [17] з використанням моделі Сумі-Тойозави [18] встановлено низку закономірностей ЕФВ для кристалів типу A_2BX_4 з алкіламінікатионом. Зокрема, показано, що сила ЕФВ обернено пропорційна до σ_0 і залежить від природи крайових смуг поглинання. Малі значення σ_0 притаманне смугам, що відповідають автолокалізованим екситонам. З іншого боку, низькоенергетична ділянка краю поглинання може формуватися переходами перенесення заряду (ПЗ) $C13p \rightarrow Me3d$ або переходами $C13p \rightarrow Me4s$ ($Me5s$). У цьому випадку сила ЕФВ і, відповідно, ступінь розмиття краю поглинання є значно нижчими. Результати аналізу, отримані в цій роботі, можна зіставити із закономірностями, сформульованими у праці [17], і на основі цього зробити висновки про природу й кількісні параметри ЕФВ у кристалах IPASS та IPACSS.

У кристалах IPASS відносно незначне розмиття краю оптичного поглинання (рис. 2) свідчить про те, що в його формуванні не беруть участі автолокалізовані екситони, на відміну від цілої низки інших кристалів з алкіламонієвими катионами, яким притаманне більше розширення краю [17, 18]. Зважаючи на це, доцільно зробити висновок, що край поглинання формується за енергій, вищих від 5.15 eV, переходами $C13p \rightarrow Cd5s$, до яких можуть бути залучені вільні екситони [17, 18]. Це припущення підтверджується детальним аналізом виконання правила Урбаха (1) у різних фазах кристала IPASS.

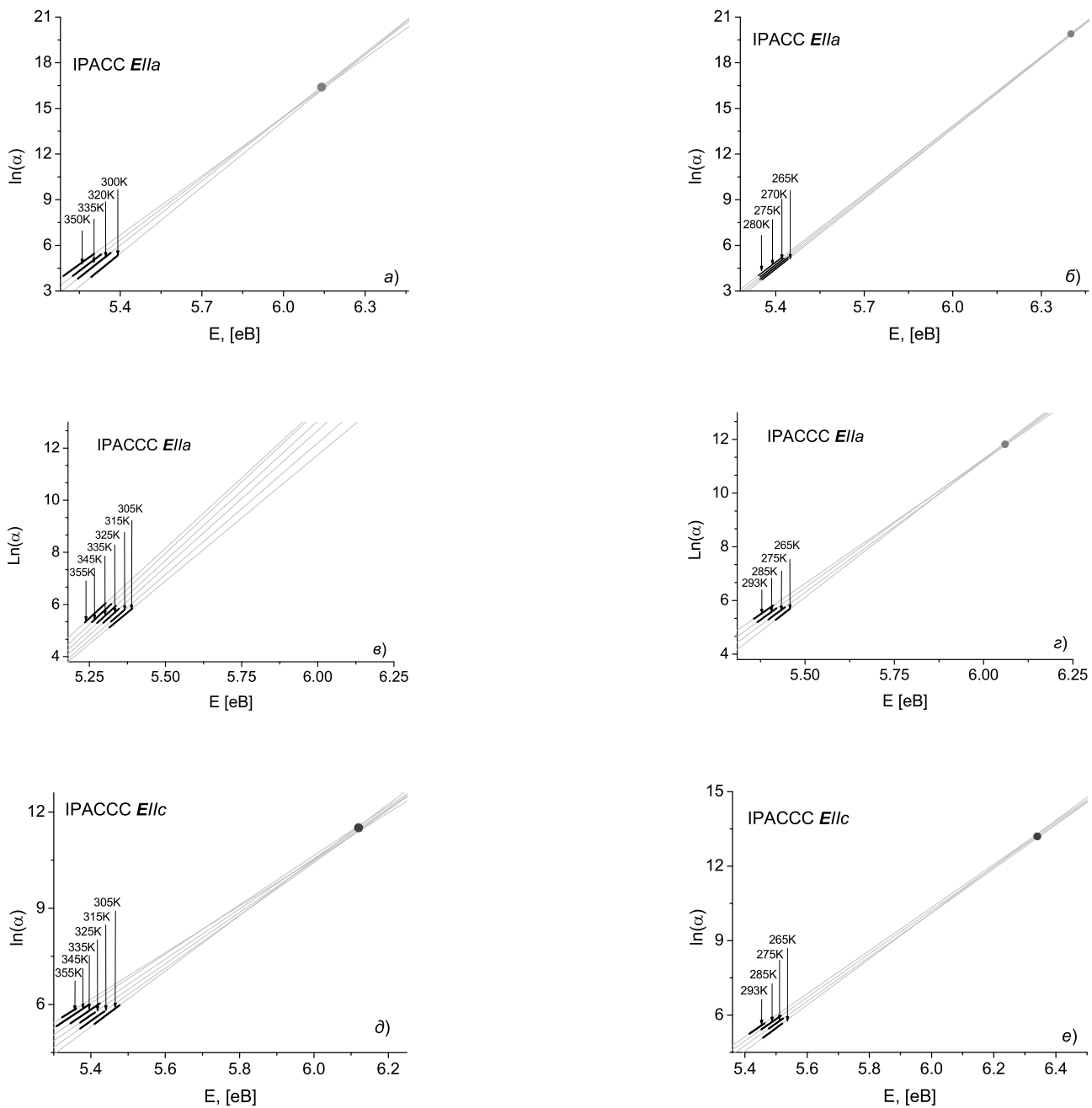


Рис. 4. Залежності $\ln(\alpha)$ від енергії фотонів для кристалів IPACC та IPACCC в околі фундаментального краю поглинання для різних напрямків поляризації світла для температур ($T > T_2$) (а, в, д) та ($T < T_2$) (б, г, е).

На рисунку 4 для порівняння наведені залежності $\ln(\alpha)$ від енергії фотонів для вихідного й легovanого міддю кристалів — IPACC та IPACCC. Для всіх температур у ділянці вимірювань залежності лінійні, що свідчить про експоненціальну залежність $\alpha(\hbar\omega)$. У обох фазах кристала IPACC, що лежать вище і нижче від ФП за T_2 , виконується емпіричне правило Урбаха, однак точки перетину прямих різні. Аналогічна ситуація притаманна і кристалу IPACCC. Єдиним винятком є високотемпературна фаза кристала IPACCC для поляризації $E \parallel a$, у якій не спостерігали перети-

ну відповідних прямих в одній точці. Така поведінка може бути зумовлена частковим перекриванням краю поглинання з близько розташованою смугою перенесення заряду.

Варто також зазначити, що низькоенергетичний край потужної смуги перенесення заряду в легovanних міддю кристалах також описується емпіричним правилом Урбаха. Як видно з рис. 5, у залежностях $\ln(\alpha)$ теж спостерігаємо єдину для кожної фази точку перетину прямих, проте вона істотно зміщена в бік нижчих енергій порівняно з фундаментальним краєм.

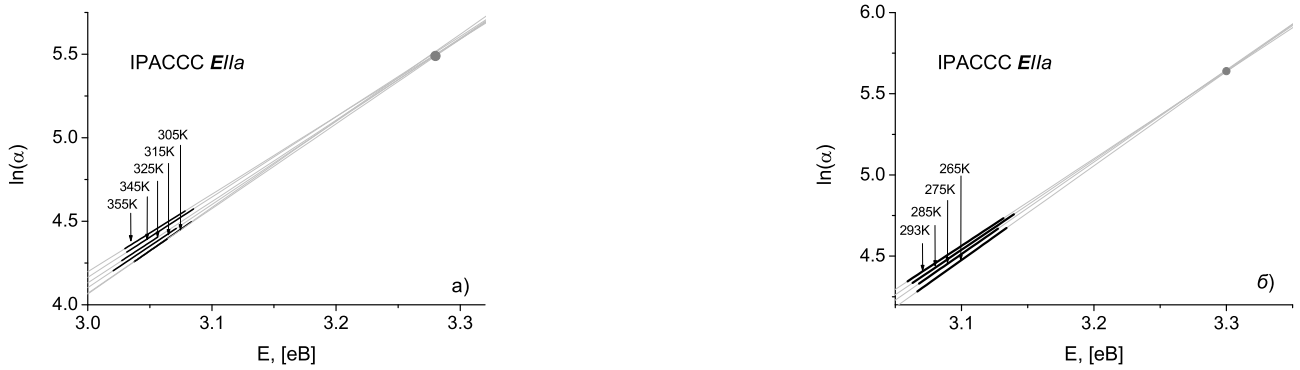


Рис. 5. Залежності $\ln(\alpha)$ від енергії фотонів для кристала IPACCC в околі низькоенергетичного краю смуги перенесення заряду для поляризації світла $E \parallel a$ та температур: а) ($T > T_2$); б) ($T < T_2$).

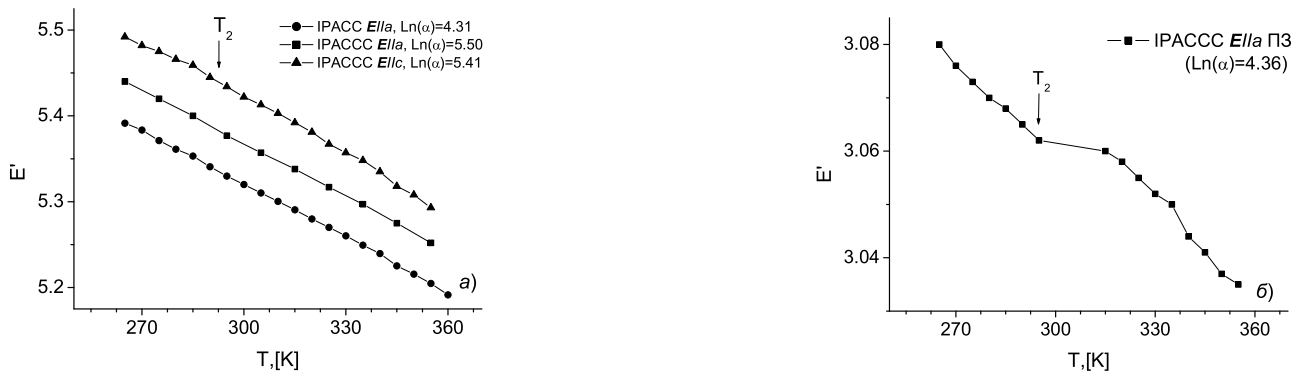


Рис. 6. Температурна залежність енергії E' для фундаментального краю (а) та смуги перенесення заряду (б).

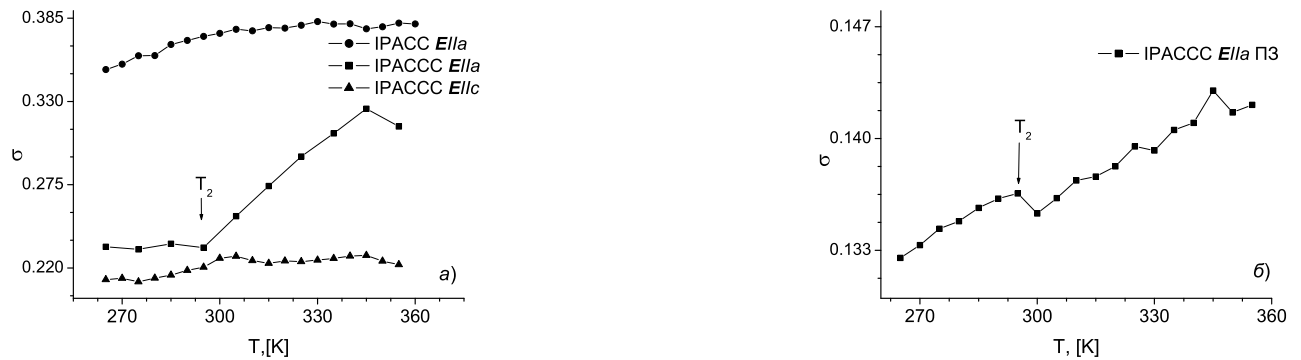


Рис. 7. Температурні залежності параметра $\sigma(T)$ для фундаментального краю (а) та смуги перенесення заряду (б).

З тангенса кута нахилу прямолінійних залежностей, зображених на рис. 4 і рис. 5, можна визначити параметр σ для певної температури:

$$\sigma(T) = \frac{\Delta(\ln \kappa)}{\Delta(\hbar\omega)} \kappa_B T. \quad (3)$$

Його температурна залежність разом з ізоабсорбційною залежністю від температури енергії E' , що

відповідає сталому значенню α , повинні бути чутливими до фазових переходів. Незважаючи на певну суб'єктивність у визначенні E' , цей параметр, як мінімум опосередковано, відображає енергетичне положення краю поглинання. З іншого боку, параметр $\sigma(T)$ є об'єктивною характеристикою, яку можна використати для визначення роду ФП.

Ізоабсорбційна температурна залежність енергії E' демонструє чітко виражену аномалію в точці фазово-

го переходу $T_2 = 293$ К тільки для краю смуги перенесення заряду в ІРАССС (рис. 6). Водночас відповідні залежності для краю фундаментального поглинання виявились практично нечутливими до цього переходу для обох кристалів (рис. 6).

Як видно з рис. 7, температурна залежність $\sigma(T)$ виявляє помітну зміну нахилу в околі $T_2 = 293$ К тільки для ІРАССС — як для фундаментального краю, так і краю смуги ПЗ для світла, поляризованого вздовж кристалографічної осі a . Відсутність помітної аномалії для інших залежностей, які відповідають фундаментальному краю поглинання у кристалах ІРАСС та ІРАССС (поляризація $E \parallel c$), свідчить про те, що характер ЕФВ у цьому випадку помітно

не змінюється під час фазового переходу. Загалом, залежності, зображені на рис. 6 і рис. 7, виявляють більш виражені аномалії в точці фазового переходу T_2 для ІРАССС, ніж для нелегованого кристала. Це свідчить про те, що характер і параметри ЕФВ зазнають істотніших змін при цьому ФП саме у кристалі, легovanому міддю. Детальнішу інформацію про ці зміни можна зробити на основі параметрів, отриманих з аналізу правила Урбаха.

Розраховані на основі апроксимації залежності $\sigma(T)$ ефективні частоти (хвильові числа) фононів, що беруть участь у формуванні краю, і константи σ_0 , наведені у таблиці.

	Температура, [K]	$\ln(\alpha_0)$	E_0 , [eV]	$\tilde{\nu}_0$, [cm ⁻¹]	σ_0	Ідентифікація фононів
ІРАСС (фундаментальний край) $E \parallel a$	255–294	19.9	6.4	485	0.535	C–C–N
	294–353	16.4	6.14	155	0.394	ν_2 Me–Cl
ІРАССС (фундаментальний край) $E \parallel a$	255–293	11.9	6.06	155	0.247	ν_2 Me–Cl
	293–355	—	—	—	—	
ІРАССС (фундаментальний край) $E \parallel c$	255–293	13.2	6.34	335	0.266	ν_3 Me–Cl
	293–355	11.5	6.12	75	0.228	граткові C–C–N
ІРАССС (перенесення заряду) $E \parallel c$	255–295	5.65	3.30	265	0.155	ν_1 Cu–Cl
	295–355	5.5	3.28	340	0.164	ν_1 Cu–Cl

Таблиця. Параметри правила Урбаха для кристалів ІРАСС і ІРАССС.

Зазвичай енергію $\hbar\omega_0$ зображають у вигляді хвильового числа, яке вимірюється в см⁻¹, для того, щоб мати змогу порівняти цю величину з хвильовими числами, які відповідають реальним фононам і можуть бути отримані методами коливної спектроскопії [20].

Із таблиці видно, що ефективні значення хвильових чисел фононів, які беруть участь в ЕФВ, дуже близькі до відповідних значень внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу і скелетних або трансляційних коливань катіона ІРА. Установлено, що низькоенергетичний край смуги перенесення заряду у фазах II і III для ІРАССС формується за участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу. Такий результат цілком закономірний, оскільки передача заряду відбувається саме в межах цього комплексу. Що стосується фундаментального краю поглинання в ІРАССС, то він формується за участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу у фазі III і трансляційних коливань катіона ІРА у фазі II ($E \parallel c$). З іншого боку, для кристалів ІРАСС навпаки, основну роль у формуванні краю поглинання у фазі II відіграють коливання скелета органічної групи (CCN), а у фазі III — внутрішні коливання метал-галогенного комплексу.

Незважаючи на виявлені аналогії в розрахованих значеннях ефективних енергій фононів, для обох по-

рівнюваних кристалів спостерігалися істотні відмінності у значеннях σ_0 (табл.).

Нелеговані кристали характеризуються істотно вищими значеннями константи σ_0 , що свідчить про меншу силу ЕФВ, аніж у легovanаних кристалах. Також значимо, що, на відміну від споріднених кристалів з родини A_2BX_4 з водневими зв'язками, яким притаманні дуже великі значення сили ЕФВ завдяки участі у формуванні краю автолокалізованих екситонних станів, обидва досліджувані кристали характеризуються незначним ступенем розмиття краю поглинання. Очевидно, це зумовлено специфікою електронних переходів у притаманних їм складних метал-галогенних поліаніонах $[Me_3Cl_{10}]^{4-}$ на відміну від кристалів з родини A_2BX_4 , яким властиві відносно прості тетраедричні чи октаедричні комплекси.

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження виявили істотний вплив легування йонами Cu^{2+} на ЕФВ і температурну еволюцію краю оптичного поглинання у кристалах ІРАСС. Завдяки цій взаємодії, у фазах II та III кристалів ІРАСС і ІРАССС низькоенергетичний “хвіст” краю

поглинання і смуги перенесення заряду (для ІРАССС) описується емпіричним правилом Урбаха. Єдиним винятком є фаза ІІ у кристалі ІРАССС для поляризації світла вздовж a , де не спостерігали точки перетину для прямих $\ln(\alpha) = f(E)$. Така поведінка може бути пов'язана з перекриванням фундаментального краю поглинання та смуги перенесення заряду. Виявлено, що параметри, розраховані на основі аналізу емпіричного правила Урбаха, виявляють аномалії в точці ФП T_2 . Важливо зазначити, що аномалії на залежностях $\sigma(T)$ та $E'(T)$ в точці T_2 більш виражені для ІРАССС, ніж для ІРАСС, що свідчить про істотніші зміни ЕФВ для кристалів, легованих міддю.

Показано, що низькоенергетичний край смуги перенесення заряду сформований за участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу. Водночас фундаментальний край поглинання в обох кристалах формується або внутрішніми коливаннями метал-галогенного комплексу або скелетними чи трансляційними коливаннями органічного комплексу ІРА.

Продемонстровано, що часткове заміщення йонів кадмію йонами міді супроводжується помітним зростанням сили ЕФВ, яка є обернено пропорційною до константи σ_0 . На основі розрахованих значень σ_0 та класифікації, наведеної у роботі [17], фундаментальний край можна пов'язати з переходами $\text{Cl}3p \rightarrow \text{Cd}5s$.

-
- [1] Ch. E. Costin-Hogan, Ch.-L. Chen, E. Hughes, A. Pickett, R. Valencia, N. P. Rath, *Cryst. Eng. Comm.* **10**, 1910 (2008); <https://doi.org/10.1039/B812504J>.
- [2] A. Thorn, R. D. Willett, B. Twamley, *Cryst. Growth Des.* **5**, 673 (2005); <https://doi.org/10.1021/cg030059s>.
- [3] L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher, G. L. Eichhorn, in *Nucleic Acid-Metal Ion Interactions*, edited by T. G. Spiro (Wiley, New York, 1980), p. 179.
- [4] I. Peral, G. Madariaga, A. Perez-Etxebarria, T. Brezewski, *Acta Cryst. B* **56**, 215 (2000); <https://doi.org/10.1107/S0108768199013622>.
- [5] F. F. Jian, P. S. Zhao, Q. X. Wang, Y. Li, *Inorg. Chim. Acta* **359**, 1473 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.10.054>.
- [6] I. Chaabane, F. Hlel, K. Guidara, *PMC Physics B* **1**, 11(2008); <https://doi.org/10.1186/1754-0429-1-11>.
- [7] S. Sakida, H. Nakata, Y. Kawamoto, *Solid State Commun.* **127**, 447 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00447-2](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00447-2).
- [8] A. Waskowska, T. Lis, U. Krzewska, Z. Czapla, *Acta Cryst. C* **46**, 1768 (1990); <https://doi.org/10.1107/S0108270189013156>.
- [9] A. Bonamartini Corradi *et al.*, *Chem. Mater.* **5**, 90 (1993); <https://doi.org/10.1021/cm00025a018>.
- [10] A. Gagor, A. Waskowska, Z. Czapla, S. Dacko, *Acta Cryst. B* **67**, 122 (2011); <https://doi.org/10.1107/S0108768110054583>.
- [11] B. Staskiewicz, S. Dacko, Z. Czapla, *Cur. Appl. Phys.* **12**, 413 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.07.039>.
- [12] J. Przeslawski, M. Kos, Z. Czapla, *Thermochim. Acta* **546**, 49 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.07.019>.
- [13] V. Kapustianyk *et al.*, *J. Phys. Chem. Sol.* **121**, 210 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.025>.
- [14] V. Kapustianyk, Z. Czapla, V. Rudyk, Yu. Eliyashvsky, P. Yonak, S. Sveleba, *Ferroelectrics* **540**, 212 (2019); <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.161113>.
- [15] B. Kundys *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 224434 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.224434>.
- [16] V. Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak, B. Kundys, *Phys. Status Solidi (b)* **252**, 1778 (2015); <https://doi.org/10.1002/pssb.201451712>.
- [17] V. Kapustianyk, *Phys. Status Solidi (b)* **204**, 877 (1997); [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(199712\)204:2<877::AID-PSSB877>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3951(199712)204:2<877::AID-PSSB877>3.0.CO;2-Q).
- [18] H. Sumi, A. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn* **56**, 2211 (1987); <https://doi.org/10.1143/JPSJ.56.2211>.
- [19] V. Kapustianik, *Phys. Status Solidi (b)* **207**, 509 (1998); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199806\)207:2<509::AID-PSSB509>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199806)207:2<509::AID-PSSB509>3.0.CO;2-G).
- [20] B. Staskiewicz, J. Baran, Z. Czapla, *J. Phys. Chem. Sol.* **74**, 1848 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.07.018>.

INFLUENCE OF A DOPANT ON THE TEMPERATURE EVOLUTION OF THE OPTICAL ABSORPTION EDGE IN A NEW $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ FERROELASTOELECTRIC

V. Kapustianyk^{1,2}, P. Yonak¹, R. Serkiz¹, Yu. Chorniy¹, Z. Czapl^{3,4}

¹*Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

²*Scientific-Technical and Educational Center of Low-Temperature Studies,
Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

*Department of Physics, Opole University of Technology,
75, Ozimska St., Opole, 45-370, Poland*

⁴*Institute of Experimental Physics, University of Wrocław,
9, M. Born^a Ave., Wrocław, 50204, Poland*

The influence of the Cu^{2+} dopant on the temperature evolution of the optical absorption edge in the region of phase transitions of $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ (IPACC) ferroelastoelectric crystals was investigated. The relative amount of Cu^{2+} with respect to Cd^{2+} in the samples of $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ (IPACCC) was examined using EDX analysis available in the scanning electron microscope and was found to be 0.6 ± 0.1 %. The performed investigations ascertained a noticeable influence of the doping with Cu^{2+} ions on the electron- (exciton-) phonon interaction and respectively on the shape and temperature evolution of the optical absorption edge of IPACC crystals. It has been found that the characteristic parameters of the empiric Urbach's rule show anomalous behaviour at the phase transition point $T_2 = 293$ K in IPACCC. It was shown that the low energy tail of the charge transfer band in this crystal is formed with the participation of internal vibrations of the metal-halogen complex. On the other hand, the low energy tail of the fundamental edge for both IPACC and IPACCC is formed with the participation of the internal vibrations of the metal-halogen complex or skeletal (or translational) vibration of IPA cation.