**Міністерство освіти і науки України**
**Львівський національний університет імені Івана Франка**

**Семак Світлана Ігорівна**

УДК 535.34; 538.95; 54-165.3;
542.85; 543.424.2

# ОПТИКО-ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОСТОРОВО МОДУЛЬОВАНИХ І НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ФЕРОЇКІВ З КОМПЛЕКСАМИ ІОНІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

**01.04.10 — фізика напівпровідників і діелектриків**

**АВТОРЕФЕРАТ**
**дисертації на здобуття наукового ступеня**
**кандидата фізико-математичних наук**

**Львів — 2020**

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла фізичного факультету у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник**: доктор фізико-математичних наук, професор **Капустяник Володимир Богданович**, завідувач кафедри фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Офіційні опоненти:** **Студеняк Ігор Петрович,** доктор фізико-математичних наук, професор, проректор з наукової роботи Ужгородського національного університету.

**Падляк Богдан Володимирович**, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач сектору спектроскопії Інституту фізичної оптики імені О. Г. Влоха МОН України.

Захист відбудеться «17» вересня 2020 р. о $14^{00}$ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 у Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005 м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці https://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розіслано «7» серпня 2020 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.051.09
доктор фіз.-мат. наук Ровенчак А. А.

**Актуальність теми** пов'язана з широким застосуванням кристалічних фероїків, що є об'єктами досліджень у цій роботі, в різних областях функціональної електроніки і комп'ютерної техніки. Особливо перспективними є мультифероїки, у яких одночасно можуть співіснувати два типи впорядкування, наприклад, сегнетоелектричне і магнітне.

Фероїки і мультифероїки є унікальними об'єктами для фундаментальних фізичних досліджень складних нелінійних процесів і явищ, що відбуваються в цих речовинах у мікро- і наномасштабі. Завдяки можливості керування фізичними процесами у цих матеріалах через розмірні ефекти, наноматеріали на їхній основі є одними з найперспективніших для новітніх застосувань у наноелектроніці, наноелектромеханіці, інформаційних технологіях, нелінійній оптиці.

Кристалічні фероїки з органічними катіонами є зручними модельними об'єктами для вивчення природи фізичних явищ, пов'язаних з ізоморфним заміщенням катіонів і аніонів. Такий підхід є виправданим для вирішення прикладних задач, насамперед, для отримання матеріалів з оптимальними властивостями. Саме завдяки наявності цілої низки властивостей, важливих з прикладної точки зору, кристалічні фероїки доволі активно вивчаються різними експериментальними методами. Зокрема, з допомогою оптико-спектральних методів можна досліджувати характерні прояви специфічних ефектів, зумовлених існуванням просторової модуляції, а також низькорозмірним характером структури кристалів групи $A_2MeCl_4$ з алкіламін-катіоном, що знаходять своє відображення у фізичних властивостях відповідних кристалів цієї групи. Більшість досліджуваних кристалів містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів, що можуть слугувати ефективними зондами при вивченні особливостей структури і енергетичної діаграми цих матеріалів із застосуванням спектроскопічних методів.

З іншого боку, присутність у структурі досліджуваних кристалів "магнітних" іонів перехідних металів, у тому числі, впроваджених шляхом часткового заміщення "немагнітного" іона відкриває широкі можливості реалізації різних варіантів магнітного впорядкування і магнітоелектричних взаємодій. Причому особливої уваги у таких системах заслуговують різні варіанти прояву просторової модуляції структури, пов'язані, наприклад, з антиферомагнітними або антисегнетоелектричними фазами чи певним характером розподілу іонів, що заміщують іони кристалічної матриці. Розв'язання такого роду задач має як прикладне, так і фундаментальне значення.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами**. Ця робота виконана в лабораторіях кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету та Науково-навчального центру "Фрактал" Львівського національного університету імені Івана Франка.

Значна частина результатів отримана в рамках виконання робіт по держбюджетних темах Нт-10П "Багатофункціональні монокристалічні, композитні і наноструктуровані матеріали на основі широкозонних фосфорів і фероїків" (номер державної реєстрації №0115U003254, 2015-2016 рр.), Нт-31П "Інженерія багатофункціональних композитних наноструктурованих матеріалів для електроніки і лазерної техніки" (номер державної реєстрації №0116U001540, 2016-2017 рр.) та Нт-

72П “Нове покоління мультифероїків, композитних і наноструктурованих матеріалів для функціональної електроніки і фотоніки” (номер державної реєстрації №0118U003608, 2018-2020 рр.), за якими автор працювала як виконавець.

**Мета роботи** полягала у дослідженні впливу катіон-аніонного заміщення, просторової модуляції і розмірних ефектів на кристалічну структуру, діелектричну дисперсію, магнітоелектричні та оптико-спектральні властивості кристалів з алкіламонієвими катіонами і комплексами іонів перехідних металів.

Для досягнення поставленої мети розв’язувались такі **задачі**:

1. Встановлення впливу ізоморфного заміщення іона металу на фазові переходи (ФП) і дисперсію діелектричної проникності кристалів групи DMAMeS та опис природи магнітоелектричної взаємодії;
2. Дослідження впливу просторової модуляції структури і катіон-аніонного заміщення на оптико-фізичні властивості кристалічних фероїків з комплексами іонів перехідних металів;
3. Отримання нанокомпозитів на основі кристалічних фероїків з алкіламонієвим катіоном та пошук можливостей їхнього практичного використання.
4. Встановлення проявів просторової модуляції в магнітних і електрофізичних властивостях кристалів з комплексами іонів перехідних металів.

Ці задачі, а також специфіка властивостей конкретного кристала, по суті, визначили основні методи дослідження, які застосовувались для досягнення поставленої мети. Найважливішими з них є абсорбційна спектроскопія, диференціальна скануюча калориметрія, дилатометрія, вивчення магнітних та магнітоелектричних властивостей, температурних і частотних залежностей електричної провідності і діелектричних параметрів.

**Об’єктами дослідження** слугували кристалічні фероїки, в тому числі наноструктуровані, з алкіламонієвими катіонами і різними варіантами комплексів іонів перехідних металів, зокрема, з частковим заміщенням іона-комплексо-утворювача або ліганда, а саме:

- $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$, Me = Al, Ga, $x$ = 0; 0,065; 0,2 ($DMAMe_{1-x}Cr_xS$);
- $[C_2H_5NH_3]_2CuCl_4$ (EACC);
- $A_2CoX_4$, де A = $NH_2(C_2H_5)_2$ (DEA), $N(C_2H_5)_4$ (TEA); X = Cl, Br.

**Предмет дослідження**: діелектрична дисперсія, магнітоелектричні взаємодії, прояв розмірних ефектів, просторової модуляції структури і катіон-аніонного заміщення в електрофізичних та оптико-спектральних властивостях досліджуваних кристалів.

**Наукова новизна.** Основні результати цієї роботи є оригінальними. В рамках виконання цієї роботи вперше:

1. Виявлено і пояснено вплив часткового заміщення іонів $Ga^{3+}$ іонами $Cr^{3+}$ у кристалі $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ на низькочастотну діелектричну дисперсію, пов’язану з динамікою доменних стінок.
2. Запропоновано магнітоелектричний матеріал на основі твердих розчинів
   $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, використання якого дає змогу підвищити коефіцієнт магнітоелектричної взаємодії та керувати його величиною і знаком шляхом зміни

концентрації хрому на етапі вирощування кристала.

3. Виявлено співіснування магнітного і електричного впорядкування у кристалі ЕАСС, що дає підстави розглядати його як новий мультифероїк з групи метал-органічних сполук.
4. Виявлено магнітодіелектричний ефект у новому мультифероїку $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ (ТЕАССВ-3), який проявляється у суттєвому зниженні діелектричної проникності при внесенні кристала у магнітне поле.
5. Встановлено послідовність фаз у кристалічному фероїку $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CoCl_4$ (DEACC) та характер змін в метал-галогенних комплексах кристалів DEACC та $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ (ТЕАССВ-2) при фазових переходах.
6. Запропоновано принципово нову модель надвисокочастотного п'єзоелектричного перетворювача, який в ролі п'єзоелемента містить нанокомпозит ТЕАССВ-2+PMMA, резонансною робочою частотою якого можна керувати на етапі виготовлення п'єзоелемента шляхом зміни розмірів нанокристалів (НК).

**Практичне значення отриманих результатів**. Інноваційний аспект викладених в роботі матеріалів насамперед підтверджується двома отриманими патентами на корисні моделі на основі проведених досліджень.

Отримано патент на корисну модель, яка стосується отримання мультифероїків з керованими магнітоелектричними властивостями, що можуть бути використані для створення магнітних датчиків, постійних магнітів та пристроїв магнітної пам'яті нового покоління.

Інший патент на корисну модель – високочастотний п'єзоелектричний перетворювач, який може бути використаний для генерації і реєстрації механічних коливань в гігагерцовому діапазоні частот.

Практична цінність роботи також пов'язана з виявленими фізичними властивостями досліджуваних кристалічних фероїків – термохромним і магніто-діелектричним ефектом, можливістю цілеспрямованого впливу на електрофізичні властивості кристалів шляхом ізоморфного заміщення іона металу, що передбачає перспективність прикладного застосування таких матеріалів.

Зокрема, виявлено новий мультифероїк класу метал-органічних сполук – ЕАСС, що дасть поштовх до пошуку нових матеріалів із магнітоелектричною взаємодією серед сполук цього класу. Застосування матеріалів такого типу відкриває нові можливості для створення енергоефективної пам'яті, принцип дії якої ґрунтується на магнітоелектричному ефекті. Водночас такі матеріали можна застосувати як основу для ефективного сенсора магнітних полів.

Результати цієї роботи використовують в навчальному процесі при підготовці фахівців за спеціальностями 105 "Прикладна фізика і наноматеріали" і 104 "Фізика та астрономія" при вивченні навчальних дисциплін "Наноматеріали і нанотехнології", "Фізика нанорозмірних об'єктів", "Проблеми фізики наноструктур", "Фізика фероїків", "Прикладні аспекти фізики діелектриків", "Прикладна спектроскопія".

**Особистий внесок здобувача.** Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Капустяником В. Б. Результати отримано здобувачем особисто або при її безпосередній участі. Спільно з науковим

керівником було здійснено постановку ключових завдань, а також обговорення низки результатів. У співпраці з професором Чаплею З. отримано кристали DMAMeS та проведено частину діелектричних досліджень твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$. Професор Кітик І. В. надав допомогу у виготовленні полімерних композитів з НК ТЕАССВ-2. У співпраці з наук. сп. Кундисом Б. проведені дослідження магнітних властивостей кристалів ЕАСС. Пров. наук. співр. Демченко П. Ю. надав допомогу у проведенні структурних досліджень монокристалів DEACC та ТЕАССВ-2, пров. спец. Гірник І. С. – у дослідженні їхнього термічного розширення. Доц. Еліяшевський Ю. І., зав. лаб. Рудик В. П., інж І кат. Панасюк М. Р. та інж. І кат. Рудко М. С. надали допомогу у проведенні низки оптико-спектральних і діелектричних досліджень.

На основі всієї сукупності експериментальних даних автором самостійно встановлено загальні закономірності проявів модуляції структури, катіон-аніонного заміщення та розмірних ефектів в оптико-фізичних властивостях кристалічних фероїків з комплексами іонів перехідних металів. У спільних роботах внесок автора в отримані результатів є переважаючим і полягає для статей [1, 2, 3] – в підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статей, для статей [4, 5, 6] – у проведенні експерименту за участю співавторів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статей, для статей [7, 8] – в аналізі та інтерпретації отриманих результатів.

**Апробація результатів дисертації**. Результати дисертації було апробовано на звітних конференціях фізичного факультету, семінарах кафедри фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка, а також на міжнародних та всеукраїнських семінарах і конференціях, а саме на Всеукраїнській конф. молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” (Київ, Україна, 2008), Міжнар. наук. конф. студентів і мол. науковців з теор. та эксперим. фізики “ЕВРИКА” (Львів, Україна, 2009, 2012, 2018, 2019), XVI Міжнар. семінарі з фізики і хімії твердих тіл (ISPCS’10) (Львів, Україна, 2010), II і V Українсько-польсько-литовській конф. з фізики сегнетоелектриків (II - Львів, Україна, 2012; V – Ужгород, Україна, 2018), III і IX Міжнар. конф. молодих вчених з фізики низьких температур (ICYS–LTP) (Харків, Україна, 2012; 2018), Міжнар. наук. семінарі “Нові шляхи до однофазних мультифероїків” (Bad Honnef, Germany, 2012), XIX Міжнар. семінарі з фізики і хімії твердих тіл (Ченстохова, Польща, 2013), Школі-конф. молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології” (СМФХТ – 2019) (Ужгород, Україна, 2019) та на XI Міжнар. конф. з електроніки та інформаційних технологій (ELIT 2019) (Львів, Україна, 2019).

**Публікації**. Основний зміст дисертації викладено у 8-ми наукових статтях у виданнях, які входять до наукометричної бази даних “Scopus”: двох статтях у журналі “Phase Transitions” та по одній у “Acta Physica Polonica A”, “Journal of Physical Studies”, “Journal of Applied Spectroscopy”, “Low Temperature Physics”, “Physical Review B” і “Proceedings of 2019 IEEE XI-th Scientific and Practical International Conference ELIT”, 2 патентах на корисну модель та 16 тезах і матеріалах конференцій.

**Структура і обсяг роботи**. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, переліку літературних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 162 сторінки, включаючи 57 рисунків, 12 таблиць та 1 додаток. У роботі використано 125 бібліографічних посилань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** до дисертації обґрунтовано актуальність і доцільність проведеного дослідження, вказано на зв’язок виконаних досліджень з держбюджетними науковими програмами, які виконувались на кафедрі. Сформульовано мету та основні завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність отриманих експериментальних результатів. Подано інформацію про публікації за матеріалами дисертації та апробацію результатів і висновків роботи. Обговорено структуру і обсяг дисертації.

**Перший розділ** носить оглядовий характер і присвячений висвітленню особливостей застосування оптичної спектроскопії для дослідження структурних змін у кристалічних фероїках та теорії кристалічного поля. У цьому ж розділі подано інформацію про особливості структури досліджуваних фероїків та дані про їхні фізичні властивості, здебільшого для базових кристалів, які у цій роботі служили основою для створення твердих розчинів, нанокомпозитів і часткового ізоморфного заміщення елементів структури.

**У другому розділі** описані особливості вирощування кристалів, підготовки зразків, а також методики експериментального дослідження їхніх електрофізичних, оптико-спектральних, магнітних і магнітоелектричних властивостей.

Кристали вирощували з водних розчинів відповідних солей, взятих у стехіометричному співвідношенні, методом повільного випаровування. Нанокомпозити готували шляхом подрібнення монокристалів за допомогою сфокусованого акустичного поля з подальшим фільтруванням з використанням центрифуги і мембранних фільтрів та змішуванням з полімером і органічним розчинником.

Дослідження спектрів поглинання проводили в ультрафіолетовій і видимій областях з використанням спектрометра AvaSpec–2048L з CCD камерою в ролі детектора або комп’ютеризованого дзеркального монохроматора М266.

Вимірювання діелектричних параметрів здійснювали методом вимірювання ємності конденсатора та провідності зразка за допомогою RLC-вимірювача Hewlett-Packard 4284A та векторного аналізатора імпедансу Agilent 8714ET.

Спонтанну поляризацію вимірювали за допомогою електрометра Keithley 6517A, а магнітну сприйнятливість – з використанням комерційного магнетометра Quantum Design MPMS-3.

Теплоємність зразків вимірювали методом диференціальної скануючої калориметрії, а теплове розширення зразків – за допомогою кварцового дилатометра з сенсором ємнісного розширення.

Рентгеноструктурні дослідження проводили з використанням порошкового дифрактометра STOE STADI P.

Стабілізацію температури і встановлення температурних режимів проводили з використанням уніфікованої терморегулюючої кріостатної системи типу “УТРЕКС” та рефрижератора замкнутого циклу з термоконтролером Cryo-Con 32.

**Третій розділ** присвячений дослідженню впливу ізоморфного заміщення іона металу на діелектричні властивості та ФП кристалів DMAMeS. Проаналізовано вплив часткового заміщення іонів металу іонами хрому на ФП у кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$, низькочастотну діелектричну дисперсію у сегнетоелектричній (СЕ) фазі кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ та вплив магнітного поля на температурну залежність спонтанної поляризації кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

За допомогою калориметричних досліджень (Рис. 1) підтверджено нелінійну залежність температури ФП від концентрації хрому у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

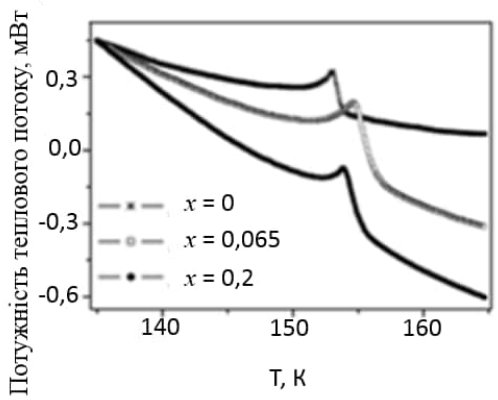


*Рис. 1 Температурні залежності теплоємності твердих розчинів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ в околі СЕ фазового переходу*

При цьому діелектричні дослідження показали практичну відсутність впливу заміщення іонів ґалію хромом на температури ФП у кристалах $DMAGa_{1-x}Cr_xS$, що пов’язано із близькими розмірами іонів $Ga^{3+}$ та $Cr^{3+}$, на відміну від пари $Al^{3+}$ та $Cr^{3+}$.

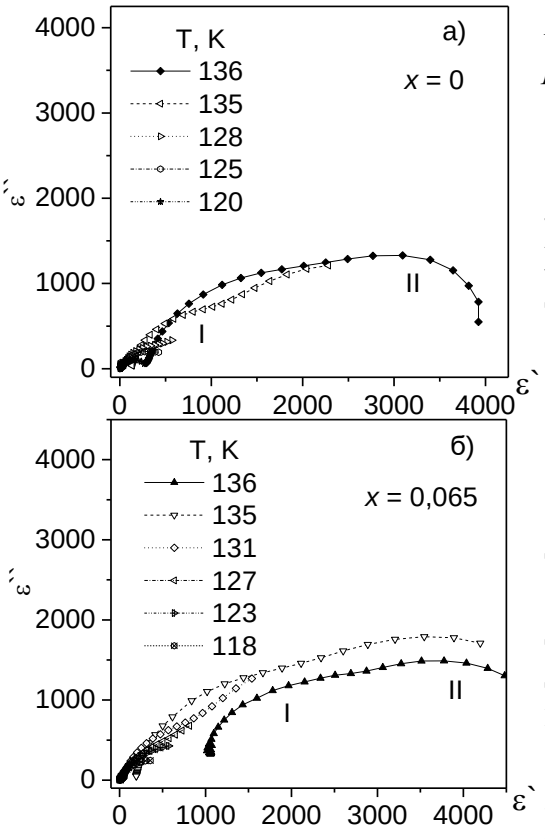


*Рис. 2 Діаграми Коула-Коула у СЕ фазі твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$, отримані у частотному діапазоні 100 Гц ÷ 1 МГц*

Температурно-частотні залежності комплексної діелектричної проникності твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ ($x$ = 0; 0,65) відображають два близькі релаксаційні процеси у межах СЕ фази, що добре ілюструють діаграми Коула-Коула (Рис. 2), які мають вигляд двох близько розташованих півкіл.

Перше високочастотне півколо I відображає фундаментальну діелектричну дисперсію, а друге несиметричне півколо II відповідає за дисперсію, пов’язану з динамікою доменних стінок. Ці два типи діелектричної дисперсії реалізуються за рахунок переорієнтації групи DMA. Для аналізу динаміки доменних стінок успішно використано модель, запропоновану Курамото, яка враховує нормальний розподіл часів релаксації і енергій активації релаксаційного процесу з температурною

залежністю Фогеля-Фульхера. Встановлено, що заміщення ґалію хромом істотно впливає на параметри динаміки доменних стінок (див. Таблиця 1).

*Таблиця 1 Параметри діелектричної дисперсії, пов'язаної з рухом доменних стінок у твердих розчинах $DMAGa_{1-x}Cr_xS$*

| | σ, K | $T_0$, K | $\tau_0$, c | $E_0$, K |
|---|---|---|---|---|
| DMAGaS | 9,1 | 100,4 | $3{,}3\times10^{-6}$ | 216 |
| $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ | 23,5 | 76,8 | $3{,}4\times10^{-5}$ | 332 |

Зокрема, внесення ґалію у структуру кристала приводить до підвищення часу релаксації $\tau_0$, енергії активації $E_0$ та півширини гаусіана σ, що описує розподіл часів релаксації, та до суттєвого зниження температури замороження доменних стінок $T_0$.

Нещодавно виявлена магнітоелектрична (МЕ) взаємодія у кристалічних мультифероїках $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Дійсно, Рис. 3 ілюструє вплив магнітного поля на температурні залежності спонтанної поляризації кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ залежно від концентрації хрому. Прикладене магнітне поле приводить до зниження поляризації у зразку з концентрацією хрому $x$ = 0,065 (Рис. 3а) і її суттєвого підвищення для зразка з $x$ = 0,2 (Рис. 3б).

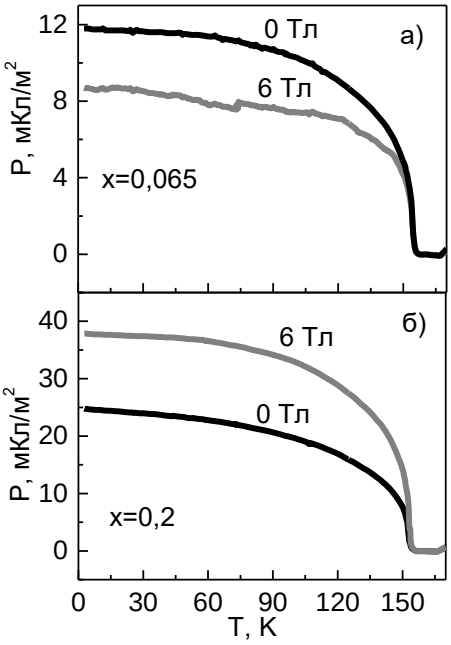


*Рис. 3 Вплив магнітного поля на температурні залежності спонтанної поляризації твердих розчинів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ з різною концентрацією хрому: а) x = 0,065; б) x = 0,2*

На основі аналізу впливу магнітного поля на поляризацію та пірострум отримано температурну залежність коефіцієнта МЕ взаємодії:

$$\alpha_{\text{ме}} = \frac{1}{\Delta H}\int (I_{H=0} - I_H)dt, \qquad (1)$$

де $I$ – густина піроелектричного струму, а $H$ – прикладене магнітне поле.

Для опису МЕ взаємодії у вузькому діапазоні температур поблизу температури переходу у СЕ фазу $T_{c1}$ ($T$ = 150÷155 K) застосовано феноменологічну теорію Ландау, на основі якої отримано співвідношення (2) для оцінки коефіцієнта МЕ взаємодії:

$$\alpha_{ij}^2 \le \varepsilon_0\mu_0\varepsilon_{ii}\mu_{jj}, \qquad (2)$$

де $\varepsilon_0$, $\mu_0$ – діелектрична і магнітна проникності вакууму, а $\varepsilon_{ij}$ і $\mu_{ij}$ – відносні діелектрична і магнітна проникності відповідно. Це співвідношення отримане за умови нехтування внеском незначної за величиною спонтанної поляризації безпосередньо в околі точки Кюрі, коли кристал втрачає центр інверсії, та внеском п'єзоелектричного ефекту.

Для $DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$ нерівність (2) виконується, що підтверджує адекватність запропонованого підходу (див. Таблиця 2).

*Таблиця 2 Параметри магнітоелектричного ефекту для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$*

| | $DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$ | $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ |
|---|---|---|
| $T_{c1}$, K | 155,2 | 153,1 |
| $\varepsilon$ | 2508 | 10922 |
| $\mu$ | 1 | 1,000313 |
| $\varepsilon\mu\varepsilon_0\mu_0$ | $2{,}790\times10^{-5}$ нс$^2$/м$^2$ | $1{,}215\times10^{-4}$ нс$^2$/м$^2$ |
| $\alpha_{ME}{}^2$ | $1{,}289\times10^{-5}$ нс$^2$/м$^2$ | $15{,}88\times10^{-4}$ нс$^2$/м$^2$ |

Для $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ нерівність (2) не виконується, але на якісному рівні підтверджується, що зростання концентрації хрому приводить до помітного підвищення коефіцієнта ME взаємодії насамперед завдяки істотному зростанню максимального значення діелектричної проникності в точці Кюрі. Невиконання співвідношення (2) для кристалів з $x = 0{,}2$, як і ненульова ME взаємодія у параелектричній фазі, пов'язані з тим, що ізоморфне заміщення іона металу супроводжується виникненням локальних деформацій ґратки, а отже, і п'єзоелектричним внеском у вираз для вільної енергії, яким уже не можна знехтувати. При охолодженні обох кристалів істотно нижче від точки Кюрі спостерігається значне збільшення абсолютної величини коефіцієнта ME, пов'язане зі зростанням спонтанної поляризації ($\alpha_{ME} = 1{,}7$ нс/м для $x = 0{,}2$).

Вплив локальних деформацій ґратки, зумовлених заміщенням $Al^{3+}$ на $Cr^{3+}$, які чутливі до прикладеного магнітного поля через ефект магнітострикції, а також обмінної взаємодії Cr-Cr на два типи впорядкування групи DMA – сегнетоелектричне та антисегнетоелектричне – приводить до появи ME взаємодії. Зважаючи на те, що внески у поляризацію, зумовлені цими двома типами впорядкування, мають протилежний знак, залежність сумарної поляризації від поля є нелінійною.

У **четвертому розділі** наведені результати дослідження магнітних властивостей, особливостей просторової модуляції структури, сегнетоелектричних та термохромних властивостей кристала EACC та вплив магнітного поля на електрофізичні властивості твердого розчину TEACCB-3. Виявлено співіснування магнітного і електричного впорядкування у кристалі EACC, який відноситься до класу метал-органічних сполук, що дає підстави розглядати його як новий мультифероїк. Також виявлено магнітодіелектричний ефект у кристалі TEACCB-3. Запропоновано застосування НК TEACCB-2, інкорпорованих в полімерну матрицю, у високочастотних п'єзоелектричних перетворювачах гігагерцового діапазону.

Аналіз температурної і польових залежностей намагніченості кристала EACC (Рис.4) чітко засвідчили ключову роль феромагнітних взаємодій і присутність магнітного ФП при $T_c = 10{,}2$ К.

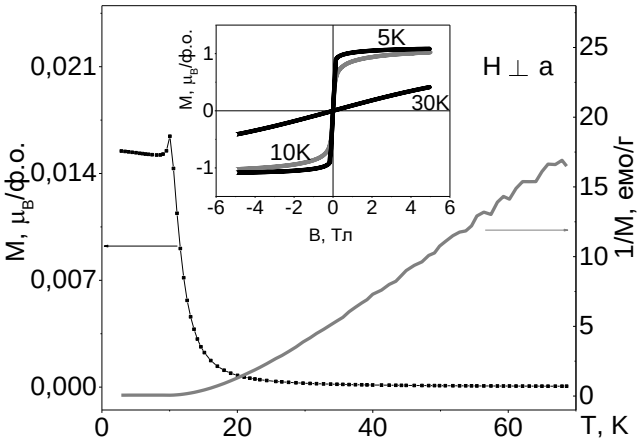


*Рис. 4 Температурна залежність намагніченості кристала EACC (ліва шкала) та оберненої намагніченості (права шкала) при напруженості магнітного поля H = 10 E; на вставці – намагніченість як функція магнітного поля при різних температурах*

Петлі намагнічування, отримані при різних температурах (вставка на Рис.4) демонструють швидке насичення (досягаючи 1 $\mu_B$ в $Cu^{2+}$ з $S = ½$ при $T = 5$ К), що є ключовим фактором наявності значної обмінної взаємодії нижче від ФП, що супроводжується магнітним впорядкуванням. Відомо, що кристал EACC є двовимірним феромагнетиком Гейзенберга з домінуючим внутрішньошаровим обмінним зв'язком у широкому температурному діапазоні. Однак така поведінка змінюється при охолодженні кристала до $T_c$, оскільки тут стає істотною міжшарова взаємодія, що відображається на магнітній сприйнятливості, яка набуває вигляду, притаманного для системи, що переходить до тривимірного антиферомагнітного впорядкування феромагнітних шарів, яке може істотно залежати від міжшарових відстаней та локальних напружень ґратки. Таким чином, зазначені ефекти носять чітко виражений розмірний характер.

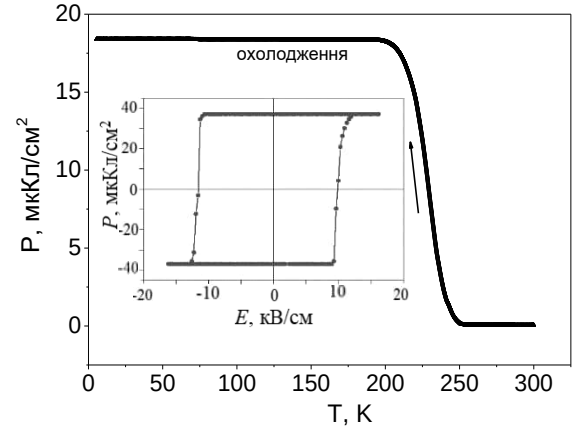


*Рис. 5 Температурна залежність спонтанної електричної поляризації монокристала EACC, виміряна при охолодженні; на вставці – скомпенсована сегнетоелектрична петля гістерезису, отримана при T = 77 K (**E** || a)*

На основі досліджень температурних залежностей дисперсії діелектричної проникності та спонтанної поляризації можна зробити висновок, що EACC зазнає невласного сегнетоелектричного ФП другого роду при $T_5 = 247$ К, причому аналіз температурної залежності спонтанної поляризації кристала вказує на існування сегнетоелектричного впорядкування при охолодженні аж до температури 5 К (Рис. 5). Отже, кристал EACC є магнітним мультифероїком, у якому співіснують спонтанна поляризація і домінуючі феромагнітні взаємодії, при цьому спонтанна поляризація не індукується магнітною спіновою переорієнтацією, а сегнетоелектричне і магнітне впорядкування формуються незалежно.

Окрім виникнення спонтанної поляризації досліджувані кристали EACC характеризуються чіткою зміною забарвлення у сегнетоелектричній фазі: від жовтого кольору при кімнатній температурі до темно-зеленого при температурі 100 К. При подальшому охолодженні до 77 К кристал стає світло-зеленим. Термохромний ефект у кристалах EACC, який носить неперервний характер,

насамперед зумовлений деформацією хромофорних груп, у ролі яких виступають метал-галогенні комплекси (МГК).

Дослідження впливу магнітного поля на діелектричні параметри кристала ТЕАССВ-3 показали, що навіть відносно слабке магнітне поле ($H$ = 1 Тл) істотно знижує величину максимуму на температурній залежності діелектричної проникності і перетворює цей пік на сходинку (Рис. 6а). Подальше підвищення напруженості прикладеного магнітного поля ще більше пригнічує максимум діелектричної проникності. Отже, магнітне поле приводить до зменшення діелектричної проникності в околі точки Кюрі і у високотемпературній області загалом.

На Рис. 6б наведені залежності відносної зміни діелектричної проникності кристалів ТЕАССВ-3 від величини магнітного поля при різних значеннях температури, отримані з використанням співвідношення (3):

$$\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}, \qquad (3)$$

де $\varepsilon(H)$ і $\varepsilon(0)$ – діелектрична проникність у магнітному полі і за його відсутності, відповідно. Зафіксовані зміни діелектричної проникності слід розглядати як негативний магнітодіелектричний ефект.

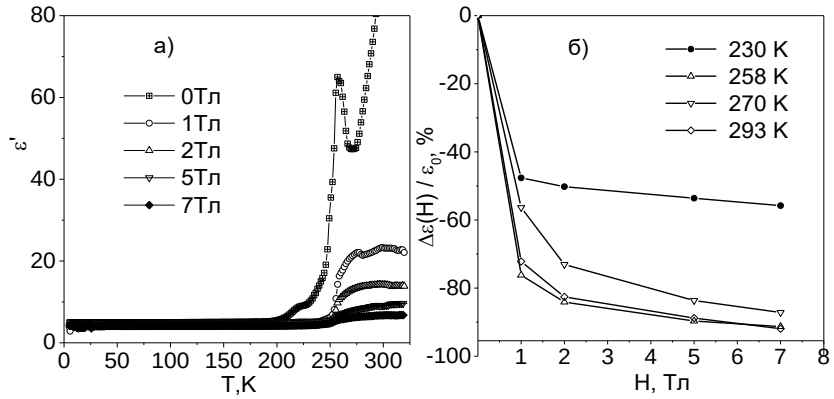


*Рис. 6 а) Вплив прикладеного магнітного поля на температурні залежності діелектричної проникності, отримані в режимі нагрі-вання за частоти вимірюючого електричного поля 100 кГц; б) залежність приросту діелектричної проникності від прикладеного магнітного поля для різних температур*

Розроблено технологію отримання нанокомпозитів на основі НК кристалічних фероїків, інкорпорованих у полімерну матрицю. На основі цієї технології створено п'єзоелектричний перетворювач з нанокомпозитом ТЕАССВ-2 + PMMA в ролі п'єзоелемента, який може бути використаний для генерації і реєстрації механічних коливань в гігагерцовій області частот. Робочою частотою пристрою можна керувати шляхом зміни розмірів НК на етапі виготовлення п'єзоелемента.

У **п'ятому розділі** наведені результати рентгеноструктурного аналізу та дослідження впливу катіон-аніонного заміщення на структуру і фізичні властивості кристалів групи $A_2CoCl_4$ методами абсорбційної спектроскопії. Представлено

результати дилатометричних досліджень для нового потенційного мультифероїка DEACC, які виявили послідовність ФП у кристалі. Проведено детальне дослідження температурної еволюції спектрів поглинання, в тому числі краю оптичного поглинання.

Вперше проведено рентгеноструктурний аналіз потенційного мультифероїка $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CoCl_4$ (DEACC), на основі якого встановлено, що ця сполука при кімнатній температурі належить до просторової групи *P2/n* з параметрами кристалічної ґратки $a = 10{,}667(1)$, $b = 11{,}501(2)$, $c = 7{,}4053(8)$ Å, $\beta = 90{,}939(3)°$; $V = 908{,}33$ Å$^3$; $Z = 2$. Також уточнено параметри структури твердого розчину $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB-2).

Проведено дослідження абсорбційних спектрів кристалів DEACC та TEACCB-2 в області внутрішнього поглинання іона кобальту (Рис. 7). Ідентифіковано смуги внутрішньоіонного поглинання і уточнено енергетичну діаграму іона $Co^{2+}$ у структурі кристалів DEACC і TEACCB-2 (Таблиця 3). На основі аналізу відповідних смуг поглинання та обчислених параметрів Рака і сили кристалічного поля ($Dq = 505$ см$^{-1}$, $B = 630$ см$^{-1}$, $C = 2674$ см$^{-1}$, $r = 2{,}549$ Å) встановлено, що симетрія комплексу $[CoCl_4]^{2-}$ у кристалі DEACC нижча від тетраедричної, що підтверджується зняттям виродження відповідних енергетичних рівнів.

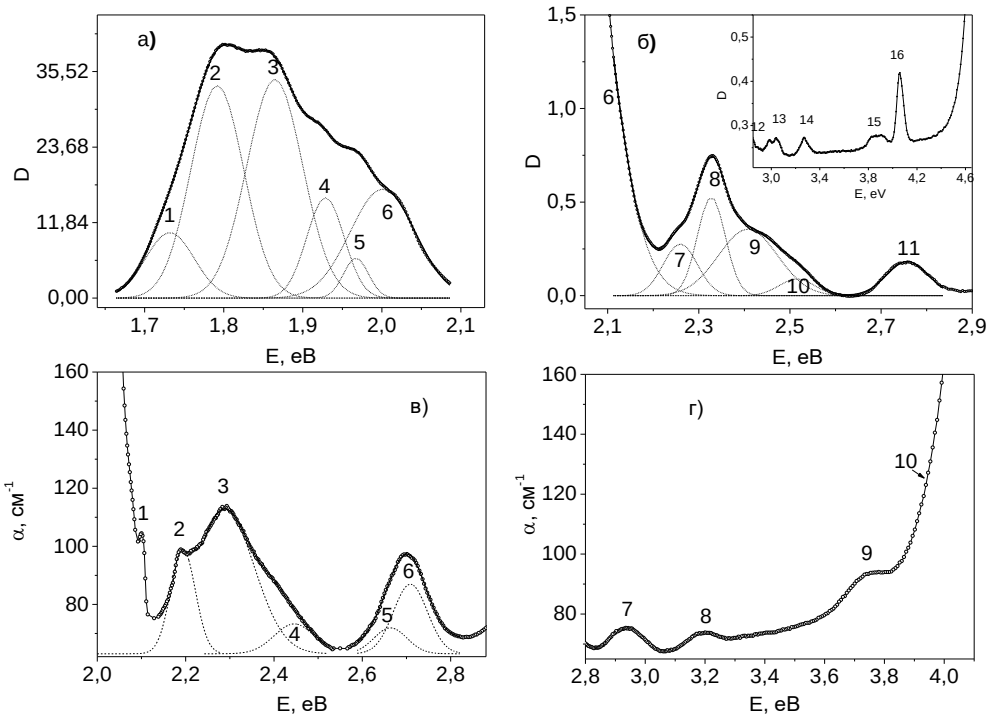


*Рис. 7 Смуги поглинання кристалів DEACC (а, б) та TEACCB-2 (в, г) у різних енергетичних діапазонах, отримані при кімнатній температурі та апроксимовані гаусіанами*

*Таблиця 3 Ідентифікація смуг поглинання кристалів DEACC та TEACCB-2*

| DEACC | | TEACCB-2 | | Електронні переходи з рівня $^4A_2(^4F)$ на: |
|---|---|---|---|---|
| Номер смуги | Положення максимуму, еВ | Номер смуги | Положення максимуму, еВ | |
| *1* | 1,73 | | | $^2E(^2G)$ |
| *2* | 1,79 | *1* | 2,10 | $^4T_1(^4P)$ |
| *3* | 1,87 | | | |
| *6* | 2,0 | | | |
| *5* | 1,97 | | | $^2A_1(^2G)$ |
| *4* | 1,93 | *2* | 2,20 | $^2T_2(^2G)$ |
| *7* | 2,26 | | | |
| *8* | 2,33 | *3* | 2,29 | $^2H(^2T_1,^2T_2,\ ^2E,^2T_1)$ |
| *9* | 2,40 | *4* | 2,45 | |
| *10* | 2,50 | *5* | 2,65 | |
| *11* | 2,75 | *6* | 2,71 | |
| *12* | 2,99 | *7* | 2,94 | $^2T_2(^2D)$ |
| *13* | 3,04 | | | |
| *14* | 3,27 | *8* | 3,20 | $^2E(^2D)$ |
| *15* | 3,9 | *9* | 3,75 | $^2T_2(^2F),\ ^2A_2(^2F)$ |
| *16* | 4,05 | *10* | 3,95 | $^2T_1(^2F)$ |

Підтверджено існування ФП у сегнетоеластичну фазу при $T_1 = 326$ К та визна-чено характеристики доменної структури у кристалі DEACC. На основі аналізу темпе-ратурної еволюції абсорбційних спектрів, зроблено висновок про термохромний характер цього переходу. На основі температурних залежностей термічного розши-рення і температурної еволюції оптико-спектральних параметрів вперше виявлено низькотемпературні аномалії при $T_2 = 255$ К, $T_3 = 216$ К, $T_4 = 165$ К, $T_5 = 110$ К і $T_6 = 45$ К, які імовірно відповідають раніше невідомим ФП у кристалі DEACC. За аналогією з іншими фероїками групи $A_2MeCl_4$ можна припустити, що ці переходи пов’язані з упорядкуванням диетиламонієвих катіонів і переорієнтацією МГК, що супроводжується різним ступенем спотворення останніх. Ці зміни відображаються на температурних залежностях спектрів внутрішньоіонного поглинання.

Аналіз температурної еволюції спектрів поглинання кристала TEACCB-2 підтвердив існування ФП першого роду при температурах $T_1 = 244$ К і $T_2 = 228$ К (в режимі охолодження), а також дозволив висунути припущення про існування ФП, імовірно другого роду, при $T_3 = 200$ К. Виявлені аномалії параметрів абсорбційних спектрів пов’язані зі зміною ступеня деформації МГК $[CoCl_2Br_2]^{2-}$.

Проведені спектральні дослідження кристалів DEACC і TEACCB-2 свідчать про істотний вплив електрон- (екситон-) фононної взаємодії (ЕФВ) на положення і форму краю оптичного поглинання. Показано, що внаслідок цього в двох

високотемпературних фазах ($T > T_2$) обох кристалів низькоенергетичні “хвости” крайових смуг описуються емпіричним правилом Урбаха (4):

$$\alpha = \alpha_0 exp\left\{\frac{\sigma(T)}{K_b T}(\hbar\omega - E_0)\right\}, \quad (4)$$

де $\alpha$ – коефіцієнт поглинання, $\alpha_0$, $E_0$ – константи, $\hbar\omega$ – енергія фотонів, а $\sigma(T)$ характеризує ступінь розмиття краю поглинання і описується співвідношенням:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2K_b T}{\hbar\omega_0} th\frac{\hbar\omega_0}{2k_b T}, \quad (5)$$

де безрозмірна величина $\sigma_o$ – константа, обернено пропорційна до сталої ЕФВ $g$; $\hbar\omega_0$ – ефективна енергія фононів, що взаємодіють з фотонами.

*Таблиця 4 Параметри правила Урбаха у різних фазах кристалів DEACC і TEACCB-2*

| Кристал | Температурний інтервал | $\alpha_0$, см$^{-1}$ | $E_0$, еВ | $\sigma_0$ | $\hbar\omega_0$, см$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| DEACC | $T > T_1$ | 3 605 | 5,18 | 0,220 | 155 |
| | $T_2 \div T_1$ | 1 585 | 5,06 | 0,237 | 209 |
| TEACCB-2 | $T > T_2$ | 1 055 | 4,30 | 0,175 | 245 |
| | $T_2 \div T_1$ | 1 095 | 4,30 | 0,196 | 295 |

Розраховані значення $\sigma_0$ (Таблиця 4) свідчать про порівняно невелику силу ЕФВ в досліджуваних кристалах, що характерно для крайових смуг перенесення заряду. Справедливість цього висновку підтверджують і розраховані величини ефективних енергій фононів (Таблиця 4), що беруть участь у формуванні краю поглинання, які відповідають внутрішнім коливанням МГК. Енергія $\hbar\omega_0$ представлена в одиницях хвильових чисел, що дає змогу безпосередньо її порівнювати з хвильовими числами реальних фононів, отриманими методами коливальної спектроскопії. Невиконання правила Урбаха в низькотемпературних фазах пов’язане з накладенням двох близько розташованих інтенсивних смуг поглинання різної природи, а саме смуги перенесення заряду (Cl $3p \rightarrow$ Co $3d$) і смуги автолокалізованих екситонів для кристала DEACC та смуги перенесення заряду (Cl $3p$ або Br $4p \rightarrow$ Co $3d$) і смуги внутрішньоінного поглинання для TEACCB-2.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив часткового ізоморфного заміщення іонів ґалію іонами хрому на параметри низькочастотної дисперсії діелектричної проникності релаксаційного типу у твердому розчині $DMAGa_{1-x}Cr_xS$, пов’язаної з динамікою доменних стінок. Показано, що введення хрому у структуру кристала приводить до підвищення часу релаксації, енергії активації та півширини гаусіана, що

описує розподіл часів релаксації, та до суттєвого зниження температури замороження доменних стінок. Продемонстровано відсутність помітного впливу заміщення іона металу на температуру ФП $T_{c1}$, на відміну від ізоструктурного кристала $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

2. Запропоновано феноменологічний підхід для оцінки коефіцієнта МЕ взаємодії у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ в околі температури ФП $T_{c1}$, який виявився адекватним для твердого розчину з $x = 0{,}065$. Виявлена нетривіальна залежність температури сегнетоелектричного ФП і величини поляризації від прикладеного магнітного поля пояснена в рамках моделі, що враховує вплив локальних деформацій ґратки, зумовлених заміщенням $Al^{3+}$ на $Cr^{3+}$, а також обмінної взаємодії Cr-Cr на два типи впорядкування групи DMA – сегнетоелектричне та антисегнетоелектричне. Зважаючи на те, що внески, зумовлені цими двома типами впорядкування, мають протилежний знак, залежність результуючої поляризації від поля є нелінійною.
3. Виявлено значну спонтанну електричну поляризацію у кристалі EACC при температурі, нижчій за $T_5 = 247$ K, що дає підстави розглядати його як новий мультифероїк з групи метал-органічних сполук, у якому співіснує магнітне і сегнетоелектричне впорядкування.
4. Виявлено магнітодіелектричний ефект у кристалах TEACCB-3, який проявляється в суттєвій зміні діелектричної проникності в околі сегнетоелектричного ФП під впливом магнітного поля. Цей ефект спричинений гальмуванням переорієнтації кобальт-галогенних комплексів у зовнішньому магнітному полі за рахунок магнітної взаємодії іонів $Co^{2+}$, що приводить до зниження спонтанної поляризації і, відповідно, діелектричної проникності.
5. Методами дилатометрії та абсорбційної спектроскопії встановлено послідовність ФП у кристалі DEACC. Показано, що ФП при $T_1 = 326$ K і $T_2 = 255$ K мають термохромний характер. На основі аналізу внутрішньоіонних смуг поглинання та обчислених параметрів Рака і сили кристалічного поля встановлено, що симетрія комплексів $[CoX_4]^{2-}$ в обох досліджуваних кристалах $A_2CoX_4$ (A = DEA, TEA; X = Cl, Br) нижча від тетраедричної, що підтверджується зняттям виродження відповідних енергетичних рівнів.
6. На основі спектральних досліджень кристалів DEACC і TEACCB-2 встановлено істотний вплив електрон-фононної взаємодії на положення і форму краю смуги перенесення заряду. Розраховані величини ефективних енергій фононів, що беруть участь у формуванні краю поглинання, відповідають внутрішнім коливанням МГК. Виявлено невиконання правила Урбаха в низькотемпературних фазах, що пов’язано з накладенням двох близько розташованих інтенсивних крайових смуг поглинання різної природи, а саме смуги перенесення заряду (Cl 3*p* → Co 3*d*) і смуги автолокалізованих екситонів для кристала DEACC та смуги перенесення заряду (Cl *3p* або Br 4*p* → Co 3*d*) і смуги внутрішньоіонного поглинання для TEACCB-2.
7. Створено п’єзоелектричний перетворювач з нанокомпозитом TEACCB-2 + PMMA в ролі п’єзоелемента, який може бути використаний для генерації і реєстрації механічних коливань у гігагерцовому діапазоні частот. Резонансною

робочою частотою пристрою можна керувати шляхом зміни розмірів НК на етапі виготовлення п’єзоелемента.

## Перелік основних опублікованих праць за темою дисертації


1. Multiferroicity and Hydrogen-bond Ordering in $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ 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. – Art. 224434. – 6p. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.224434
2. Phase Transition and Fundamental Ferroelectric Dispersion in $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ Crystals / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, S. Dacko, O. Czupinski, V. Rudyk, R. Serkiz, S. Sereda, **S. Semak**. // *Acta Phys. Polonica A* – 2015. – V. 127, No 3 – P. 791-794 DOI: https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.791
3. Phase Transitions and Temperature Changes of the Optical Absorption Edge in $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Layered Crystal // V. Kapustianyk, **S. Semak**, P. Demchenko, I. Girnyk, Yu Eliyashevskyy // *Phase Transitions*. – 2018. – V. 91, No. 7 – P. 715-723 DOI: https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1473578
4. Temperature Evolution of the Intra-ion Absorption Spectra of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystals in the Region of Their Phase Transitions / V. Kapustianyk, **S. Semak**, M. Panasyuk, M. Rudko, V. Rudyk // *Phase Transitions*. – 2019 – V. 92, No. 4 – P. 396-405 DOI: https://doi.org/10.1080/01411594.2019.1591407
5. The Effect of Metal Ion Substitution on the Dielectric Dispersion in $NH_2(CH_3)_2Ga_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals / V. Kapustianyk, **S. Semak**, Yu. Eliyashevskyy, S. Sereda // *Journ. of Phys. Stud.* – 2019. – V. 23, No. 3. – Art. 3706. – 8 p. DOI: https://doi.org/10.30970/jps.23.3706
6. Impact of Phase Transitions on Temperature Evolution of Absorption Spectra and Electron–Phonon Interactions in $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ Crystals / V. B. Kapustianyk, **S. I. Semak**, S. B. Bilchenko, Yu. I. Eliyashevskyy, Yu. V. Chorniy, P. Yu. Demchenko // Journal of Applied Spectroscopy. – 2019 – V. 86, No. 4 – P. 590-596. DOI: https://doi.org/10.1007/s10812-019-00864-8
7. On the Magnetoelectric Effect in Paramagnetic $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals / V. Kapustianyk, N. Loboda, Yu. Eliyashevskyy, **S. Semak** // *Low Temperarure Physics*. – 2019. – V. 45, No. 8 – P. 1045-1052 DOI: https://doi.org/10.1063/1.5116538
8. Magnetodielectric Effect in a New Multiferroic Crystals of Tetraethylammonium Tetrahalogenocobaltate / 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, 2019. Lviv, Ukraine, P. 268-271. DOI: https://doi.org/10.1109/ELIT.2019.8892340
9. Патент на корисну модель № 124018 Україна, МПК H04R 17/00, H04R 17/10, G01N 29/12. 1. Високочастотний п'єзоелектричний перетворювач гігагерцового діапазону. Капустяник В. Б., Еліяшевський Ю. І., **Семак С. І.**, Кітик І. В. № u201711211 Заявл. 16.11.2017 р. Опубл. 12.03.2018, Бюл. №5. Власник ЛНУ імені Івана Франка.

10. Патент на корисну модель № 136618 Україна, МПК H01F 1/00 H01F 1/42 C30B 15/04. Матеріал з керованими магнітоелектричними властивостями. Капустяник В. Б., Лобода Н. А., Еліяшевський Ю. І., **Семак С. І.** № u201902509 Заявл. 14.03.2019 р. Опубл. 27.08.2019, Бюл. №16. Власник ЛНУ імені Івана Франка.
11. **С. Романишин (Семак)**, В. Капустяник, В. Рудик, І. Кітик, Г. Лях, Л. Ясковський. Діелектричні властивості нанокристалів $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB), інкорпорованих у полімерну матрицю PMMA // Тези доп. Всеукраїнської конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології" СММТ-2008. – Київ, Україна, 2008. – С. 210.
12. V. Rudyk, V. Kapustianyk, M. Partyka, I. Kityk, S. Tkaczyk, M. Piasecki, M. Panasyuk, **S. Romanyshyn (Semak)**. Interplay Between Ferroic Nanocrystals and Polymer Matrix in the Nanocomposites // Abstract of XV-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Szklarska Poreba, Poland, 2009. – P. 26.
13. **S. Romanyshyn (Semak)**, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, M. Panasyuk. Analysis of Low Temperature Phase Transition and Mechanisms of Energy Transfer in DMAGS:$Cr^{3+}$ Crystals by Luminescence Spectroscopy Method // Тези доп. конференції молодих вчених "Фізика низьких температур". – Харків, Україна, 2009. – С. 68
14. V. Kapustianyk, B. Kundys, M. Viret, V. Rudyk, **S. Semak,** Ch. Simon. Multiferroicity in the Layered $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Crystal and Related Compounds // Abstracts of XVI-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'10). – Lviv, Ukraine, 2010. – P. 37.
15. **С. Семак**, В. Капустяник, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, А. Васьків, С. Дацко, З. Чапля. Вплив домішки хрому на сегнетоелектричний фазовий перехід і діелектричні властивості кристалічних фероїків DMAMeS (Me=Al, Ga) // Тези доп. Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА". – Львів, Україна, 2012. – С. D30.
16. **S. Semak,** V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyi, V. Rudyk, S. Dacko, Z. Czapla. Dielectric Properties of DMAMeS Ferroelectric Crystals Doped by Chromium // Abstracts of III International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2012). – Kharkiv, Ukraine, 2012. – P. P20.
17. **S. Semak**, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyi, V. Rudyk, S. Dacko, Z. Czapla. Influence of Isomorphous Substitution of Metals on the Phase Transitions and Dielectric Properties of DMAMeS (Me=Al, Ga, Cr) Ferroelectrics // Abstracts of 2-nd Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (UPL MFP-2). – Lviv, Ukraine, 2012. – P. 84.
18. V. Kapustianyk, B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Rudyk, **S. Semak**, Ch. Simon, I. Bakaimi. New Class of the Multiferroic Compounds // Abstracts of the XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, Ukraine, 2012. – P. 23.
19. B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, **S. Semak**, Ch. Simon, A. Bakaimi. Hydrogen Bond Ordering Mediated Multiferroicity in Hybrid Organic-

Inorganic Perovskites // Abstracts of 505-th Wilhelm and Else Heraues Seminar: New Routes to Single Phase Multiferroics. – Bad Honnef, Germany, 2012. – P. 51.
20. V. Rudyk, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, **S. Semak**, S. Dacko, B. Kundys, I. Hirnyk, Z. Czapla, S. Sereda. Dielectric Dispersion and Magnetic Properties of DMAAS Ferroic Crystal Doped by $Cr^{3+}$ // Abstacts Book of XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Czestochowa, Poland, 2013. – P. 45.
21. С. Більченко, В. Капустяник, **С. Семак.** Температурна еволюція оптичного краю поглинання кристала $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ // Тези доп. Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА”. – Львів, Україна, 2018. – С. 1.
22. **С. Семак**, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський, С. Середа. Діелектрична дисперсія кристалів $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ в околі сегнетоелектричного фазового переходу // Тези доп. Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА”. – Львів, Україна, 2018. – С. 7.
23. **S. I. Semak**, V. B. Kapustianyk. Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystal in the Region of Phase Transitions // Abstracts of IX International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS LTP-2018). – Kharkiv, Ukraine, 2018. – P. 97.
24. **S. Semak**, V. Kapustianyk. Structure and Optical Absorption Spectrum of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystal in the Region of Phase Transition // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics. – Uzhhorod, Ukraine, 2018. – P. 77.
25. **С. Семак**, В. Капустяник. Температурна еволюція спектрів поглинання кристалів TEACCB-2 в околі фазових переходів // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА”. – Львів, Україна, 2019. – С. В.10.
26. **С. Семак**, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський. Природа магнітоелектричної взаємодії у кристалах $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ // Тези доп. школи-конференції молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології” (СМФХТ – 2019). – Ужгород, Україна, 2019. – С. 114.

## Анотація

*Семак С. І.* Оптико-фізичні властивості просторово модульованих і низькорозмірних фероїків з комплексами іонів перехідних металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 “фізика напівпровідників і діелектриків” (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2020.

Робота присвячена дослідженню впливу катіон-аніонного заміщення, просторової модуляції і розмірних ефектів на кристалічну структуру, діелектричну дисперсію, магнітоелектричні та оптико-спектральні властивості кристалів з

алкіламонієвими катіонами і комплексами іонів перехідних металів з метою отримання ефективних сегнетоелектричних і магнітоелектричних матеріалів для функціональної електроніки і комп'ютерної техніки.

У результаті дослідження діелектричних властивостей твердих розчинів $DMAMe_{1-x}Cr_xS$, Me = Al, Ga було встановлено вплив заміщення металу хромом на температури СЕ фазового переходу та на параметри динаміки доменних стінок. Виявлений значний МЕ ефект у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ та запропоновано його пояснення в рамках феноменологічної теорії та на мікроскопічному рівні.

Встановлено, що кристал ЕАСС є магнітним мультифероїком, у якому співіснують спонтанна поляризація і домінуючі феромагнітні взаємодії. Виявлено магнітодіелектричний ефект у кристалі ТЕАССВ-3. Створено п'єзоелектричний перетворювач гігагерцового діапазону з нанокомпозитом ТЕАССВ-2 + ПММА в ролі п'єзоелемента.

Проведено дослідження температурних залежностей абсорбційних спектрів кристалів DEACC та ТЕАССВ-2 в області краю поглинання і внутрішнього поглинання іона кобальту та відповідний аналіз в рамках теорії кристалічного поля.

**Ключові слова:** мультифероїк, домени, іони перехідних металів, сегнетоеластик, сегнетоелектрик, нанокомпозит, магнітоелектричні взаємодії, дисперсія діелектричної проникності, електрична провідність, оптична спектроскопія, спонтанна поляризація.

## Аннотация

*Семак С. И.* Оптико-физические свойства пространственно модулированных и низкоразмерных ферроиков с комплексами ионов переходных металлов. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.10 «Физика полупроводников и диэлектриков» (10 – Естественные науки). – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2020.

Работа посвящена исследованию влияния катион-анионного замещения, пространственной модуляции и размерных эффектов на кристаллическую структуру, диэлектрическую дисперсию, магнитоэлектрические и оптико-спектральные свойства кристаллов с алкиламмониевыми катионами и комплексами ионов переходных металлов с целью получения эффективных сегнетоэлектрических (СЭ) и магнитоэлектрических (МЭ) материалов для функциональной электроники и компьютерной техники.

В результате исследования диэлектрических свойств твердых растворов $DMAMe_{1-x}Cr_xS$, Me = Al, Ga было установлено влияние замещения металла хромом на температуры СЭ фазового перехода, а также на параметры динамики доменных стенок. Обнаружен существенный МЭ эффект в кристаллах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ и предложено его объяснение в рамках феноменологической теории и на микроскопическом уровне.

Установлено, что кристалл ЕАСС является магнитным мультиферроиком, в котором одновременно сосуществуют спонтанная поляризация и доминирующие

ферромагнитные взаимодействия. Обнаружен магнитодиэлектрический эффект в кристалле TEACCB-3. Создан пьезоэлектрический преобразователь гигагерцового диапазона с нанокомпозитом TEACCB-2 + PMMA в роли пьезоэлемента.

Проведено исследование температурных зависимостей абсорбционных спектров кристаллов DEACC и TEACCB-2 в области края поглощения и внутреннего поглощения иона кобальта, а также соответствующий анализ в рамках теории кристаллического поля.

**Ключевые слова:** мультиферроик, домены, ионы переходных металлов сегнетоэластик, сегнетоэлектрик, нанокомпозит, магнитоэлектрические взаимодействия, дисперсия диэлектрической проницаемости, электрическая проводимость, оптическая спектроскопия, спонтанная поляризация.

## Abstract

*Semak S. I.* Optical-physical properties of spatially modulated and low-dimensional ferroics with complexes of transition metal ions. – Manuscript copyright.

Thesis for the Candidate of Physical and Mathematical Sciences Degree (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 — Physics of Semiconductors and Dielectrics — Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2020.

The work is devoted to study of impact of the cation-anion substitution, spatial modulation and size effects on the crystalline structure, dielectric dispersion, magnetoelectric and optical-spectral properties of the crystals with alkylammonium cations and complexes of transition metal ions in order to obtain effective ferroelectric and magnetoelectric materials for the functional electronics and computer technique.

The investigations of $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ ($DMAMe_{1-x}Cr_xS$, Me= Al, Ga) solid solutions revealed influence of substitution of the metal ion on the phase transitions and dielectric properties of the crystals. In particular, on the basis of the calorimetric studies there was confirmed the nonlinear dependence of the phase transition temperature on the chromium concentration $x$ in $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ crystals, simultaneously with practical absence of such an influence of the gallium-chromium substitution in $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ solid solutions.

On the basis of the performed investigations of the temperature-frequency dependences of the complex dielectric constant of $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ crystals one can conclude that in the ferroelectric phase they are characterized by two types of dispersion associated with reorientation of DMA group – the fundamental ferroelectric one and the dispersion caused by motion of the domain walls. The low-frequency dispersion associated with the domain walls dynamics has been analyzed in detail using Kuramoto model and the important parameters of the relaxation process were obtained. It was established that substitution of gallium with chromium substantially affects the parameters of the domain wall dynamics. In particular, this leads to an increase in the relaxation time, the activation energy and the half-width of the Gaussian describing the relaxation times distribution, and to a significant decrease of the domain walls freezing temperature.

The significant influence of the magnetic field on the temperature dependences of the spontaneous polarization of $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ crystals has been found, that allows to

create the material with controlled magnetoelectric properties. The coefficient of the magnetoelectric interaction can be changed by variation of the chromium concentration in the solid solution at the stage of crystal growth. The phenomenological theory for estimation of the magnetoelectric coefficient in vicinity of the ferroelectric phase transition temperature is proposed.

The analysis of the temperature and the field dependences of EACC crystal magnetization clearly showed the key role of the ferromagnetic interactions in the magnetic phase transition at $T_c$ = 10,2 K. On the basis of study of temperature dependences of the dielectric constant dispersion and the spontaneous polarization, one can conclude that $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ (EACC) undergoes the transition into the ferroelectric phase at $T_5$ = 247 K. The ferroelectric properties are observed at cooling down to the temperature of 5 K. So, it was shown that EACC crystal is a magnetic multiferroic with coexisting of spontaneous polarization and dominant ferromagnetic interactions. The magnetodielectric effect was observed in $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ (TEACCB-3) solid solution that manifests itself through the considerable change of the dielectric permittivity near the Curie point induced by the applied magnetic field.

It was created a piezoelectric transducer in a gigahertz frequency region with a TEACCB-2 + PMMA nanocomposite as a piezoelectric element. The operating frequency of the device can be controlled by changing the size of the nanocrystals during the manufacturing of the piezoelectric element.

For the first time on the basis of the performed *X*-ray structural analysis it was found that the potential multiferroic $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CoCl_4$ (DEACC) crystal at room temperature belongs to *P*2/*n* space group with the lattice parameters: $a$ = 10,667(1), $b$ = 11,501(2), $c$ = 7,4053(8) Å, β = 90,939(3)°; $V$ = 908,33 Å$^3$; $Z$ = 2. The structural parameters of $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB-2) solid solution were also refined.

The optical absorption spectra of DEACC and TEACCB-2 crystals in the region of the intraion absorption of the cobalt ion and optical absorption edge were investigated. On the basis of the crystal field theory there was performed the identification of the intraion absorption bands. It was found that the symmetry of metal-halogen complex is lower than tetrahedral, that is confirmed by removal of the certain energy levels degeneration.

On the basis of analysis of the temperature evolution of absorption spectra the thermochromic nature of the ferroelastic phase transition at $T_1$ = 326 K has been revealed. For the first time the low temperature anomalies at $T_2$ = 255 K, $T_3$ = 216 K, $T_4$ = 165 K, $T_5$ = 110 K and $T_6$ = 45 K were observed in the temperature dependences of thermal dilatation and optical-spectral parameters of DEACC crystal. They were related to the previously unknown phase transitions, which can be connected with ordering of diethylammonium cations and reorientation of the metal-halogen complexes, that are accompanied by a different degree of distortion of the latter and corresponding changes in the metal-ligand distances.

The analysis of the temperature evolution of the absorption spectra of TEACCB-2 crystal confirmed existence of the first-order phase transitions at the temperatures $T_1$ = 244 K and $T_2$ = 228 K (in a cooling run). Besides, the additional anomaly corresponding to the early unknown phase transition, probably of the second order, was

observed at $T_3$ = 200 K. The detected anomalies of the absorption spectra parameters are related to the change in the degree of $[CoCl_2Br_2]^{2-}$ complex deformation.

Performed spectral investigations confirmed a strong influence of the electron-phonon interaction (EPI) on the position and shape of the absorption edge both in DEACC and TEACCB-2 crystals. As a result, in two high-temperature phases ($T > T_2$) for both crystals the low energy tails of the edge bands are described by the empirical Urbach's rule. The values of $\sigma_0$ constant testify to a quite small strength of the EPI in the investigated crystals that is characteristic of the charge transfer edge bands. Nonfulfillment of the Urbach's rule in the low temperature phases would be related to overlapping of the edge bands of different nature.

**Key words:** multiferroic, domains, transition metals ions, ferroelectric, ferroelastic, nanocomposite, magnetoelectric interactions, dielectric dispersion, electrical conductivity, optical spectroscopy, spontaneous polarization.