Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

Лобода Наталя Анатоліївна

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

ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ ІОНА МЕТАЛУ НА ДІЕЛЕКТРИЧНУ ДИСПЕРСІЮ, МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЗАЄМОДІЇ І ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me = Al, Ga, Cr)

01.04.10 — фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Львів — 2019

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана 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, директор Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Сливка Олександр Георгійович** (перший проректор ДВНЗ «Ужгородський національний університет» м. Ужгород).

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Щур Ярослав Йосифович** (провідний науковий співробітник відділу квантової статистики Інституту фізики конденсованих систем НАН України, м. Львів).

Захист відбудеться «19» червня 2019 р. о 15^{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 за адресою: 79005 м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий «__»_____ 2019 р.

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

Актуальність теми. Актуальність цієї роботи зумовлена широким використанням фероїків у пристроях функціональної електроніки, оптоелектроніки, лазерної техніки. Такі матеріали використовують у традиційних пристроях: піро- і п'єзодатчиках, і в новій для них ролі: матеріалів для збереження і передачі інформації, перетворення і реєстрації енергії, світлових затворів, модуляторів і дефлекторів, частотних перетворювачів у лазерних пристроях, оптичних параметричних генераторів. Цей далеко не повний перелік постійно розширюється, оскільки широкі потенціальні можливості практичного використання цього класу матеріалів не лише повністю не використані, але ще і не зовсім розкриті.

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 наперед заданими властивостями. Кристали, що містять алкіламонієві катіони, активно вивчають різними експериментальними методами, насамперед, завдяки притаманним їм різноманітним структурним перетворенням, пов'язаним з динамікою органічних катіонів і неорганічних аніонів. Доволі часто ці кристали володіють сегнетоеластичними і сегнетоелектричними фазами. В останньому випадку мова іде про так звані нелінійні діелектрики, у яких поляризація нелінійно залежить від прикладеного електричного поля. З іншого боку, сполукам з перехідними металами в їхній структурі, доволі часто притаманне магнітне впорядкування, тому їх можна розглядати як потенційні мультифероїки. Такі матеріали є особливо привабливими для створення енергоефективних комп'ютерних пристроїв пам'яті і сенсорів для надточних вимірювань магнітних полів, принцип дії яких ґрунтується на магнітоелектричному ефекті. Тому вивчення потенційних мультифероїків, до яких можна віднести тверді розчини $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times 6H_2O$ ($DMAMe_{1-x}Cr_xS$, де Me=Al, Ga), і магнітоелектричних взаємодій у цих матеріалах безумовно можна віднести до актуальних і ключових задач сучасної науки.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Ця робота виконана у лабораторіях кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету та Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка. Значну частину результатів отримано в рамках виконання роботи з держбюджетних тем Нт-10П «Багатофункціональні монокристалічні, композитні і наноструктуровані матеріали на основі широкозонних фосфорів і фероїків» (номер державної реєстрації №0115U003254), Нт-31П «Інженерія багатофункціональних композитних наноструктурованих матеріалів для електроніки і лазерної техніки» (номер державної реєстрації №0116U001540) та Нт-72П «Нове покоління мультифероїків, композитних і наноструктурованих матеріалів для функціональної електроніки і фотоніки»

(номер державної реєстрації №0118U003608), за якими автор працювала як виконавець.

Мета роботи полягала у цілеспрямованій модифікації структури, електрофізичних, магнітних і оптико-спектральних властивостей кристалів DMAMeS (де Me=Al, Ga) шляхом ізоморфного заміщення іонів Me хромом з метою отримання ефективних сегнетоелектричних і магнітоелектричних матеріалів для функціональної електроніки і комп'ютерної техніки.

Для досягнення поставленої мети розв'язувались такі задачі:

1. Дослідження доменної структури і впливу ізоморфного заміщення іона металу на температури фазових переходів та сегнетоелектричні властивості твердих розчинів $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (де Me=Al, Ga).
2. Вивчення процесу формування нано- і мікрокристалів на поверхні монокристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.
3. Дослідження низькочастотної діелектричної дисперсії та природи електричної провідності в кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.
4. Вивчення структури та енергетичної діаграми електронних переходів у кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ із застосуванням абсорбційної спектроскопії та спектрів комбінаційного розсіювання світла.
5. Дослідження впливу ізоморфного заміщення іона металу на магнітні властивості і магнітоелектричні взаємодії в кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

Об'єкти дослідження: кристали $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me=Al, Ga).

Предмет дослідження: особливості доменної структури, природа електричної провідності, діелектрична дисперсія, магнітоелектричні взаємодії, магнітні та оптико-спектральні властивості кристалів $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me= Al, Ga).

Наукова новизна Основні результати цієї роботи є оригінальними. Зокрема, вперше:

1. Пояснено формування специфічної структури нано- і мікрокристалів на поверхні монокристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.
2. Виявлено залежність ступеня ізоморфного заміщення іона металу в кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ від знаку механічного напруження у сегнетоеластичних доменах.
3. Спостерігався магнітоелектричний ефект у парамагнітній фазі кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, величина якого співмірна з відповідним ефектом у найбільш ефективних магнітоелектричних матеріалах.
4. Створена технологія отримання нового типу мультифероїків шляхом ізоморфного заміщення іонів алюмінію іонами хрому в кристалі DMAAlS, яка дозволила не тільки генерувати значний магнітоелектричний ефект, але й впливати на його знак і величину завдяки зміні концентрації хрому.
5. Запропоновано модель, яка пояснює вплив ізоморфного заміщення іона металу на температури фазових переходів, спонтанну поляризацію і параметри діелектричної дисперсії, зумовленої динамікою доменних стінок, у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

Практичне значення отриманих результатів. Отримано кристали мультифероїків $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, застосування яких відкриває нові можливості для створення енергоефективної пам'яті, принцип дії якої ґрунтується на магнітоелектричному ефекті. Водночас такі матеріали можна застосувати як основу ефективного сенсора для надточних вимірювань магнітних полів.

З практичної точки зору важливо, що часткове ізоморфне заміщення іона металу може бути використане для підвищення величини спонтанної поляризації в кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

В роботі запропонований метод аналітичного розділення внесків у низькочастотну діелектричну дисперсію, зумовлених доменною динамікою і протонною провідністю. Цей підхід може бути використаний для аналізу подібних процесів в інших діелектриках, зокрема, у кристалічних фероїках.

Результати досліджень 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», «Оптична спектроскопія».

Особистий внесок здобувача Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Капустяником В.Б. Ідеї та методи вирішення наукових задач обговорювались з науковим керівником. Результати отримано здобувачем особисто або при її безпосередній участі. Професор Чапля З. надав допомогу у вирощуванні кристалів $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me= Al, Ga). У співпраці з наук. сп. Кундисом Б. проведені дослідження магнітоелектричних взаємодій у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Доц. Еліяшевський Ю.І. та зав. лаб. Серкіз Р.Я. надали допомогу у проведенні досліджень морфології поверхні монокристалів, а пров. спец. Гірник І.С. – у дослідженні їхнього термічного розширення. В спільних роботах внесок автора в отримані результати є переважаючим і полягає:

- для статті [1] – у підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [2] – у підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту за участю співавторів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів;
- для статті [3] – у підготовці зразків до експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результаті, участі у написанні статті.
- для статті [4] – у підготовці зразків до експерименту, участі у проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [5] – у підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації було апробовано на звітних конференціях фізичного факультету, Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень, Науково-навчального центру «Фрактал» та кафедри фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка, а також на міжнародних і вітчизняних семінарах та конференціях:

- Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, (Львів, Україна, 2011) – усна доповідь;
- 6-й Міжнародному семінарі «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем» (Ужгород, Україна, 2016) – стендова доповідь;
- Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018, (Львів, Україна, 2018) – усна доповідь;
- IX Міжнародній конференції для фахівців та молодих вчених «Фізика низьких температур» (ICPYS LTP-2018) (Харків, Україна, 2018) – усна доповідь;
- V Українсько-польсько-литовській конференції з фізики сегнетоелектриків (Ужгород, Україна, 2018) – стендова доповідь;
- V Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», (Луцьк, Україна, 2018) – стендова доповідь.

За результатами роботи підготовлено загалом 11 публікацій, у тому числі, 5 статей у наукових журналах, які входять до наукометричної бази даних «Scopus»: «Phase Transitions», «Ferroelectrics», «Scientific Reports», «Journal of Alloys and Compounds» та «Журналі фізичних досліджень».

Публікації. Основний зміст дисертації викладено в 5 наукових статтях, опублікованих у фахових журналах, та 6 тезах і матеріалах конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 138 сторінок, включаючи 35 рисунків, 9 таблиць та 1 додаток. У роботі використано 103 бібліографічні посилання.

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.

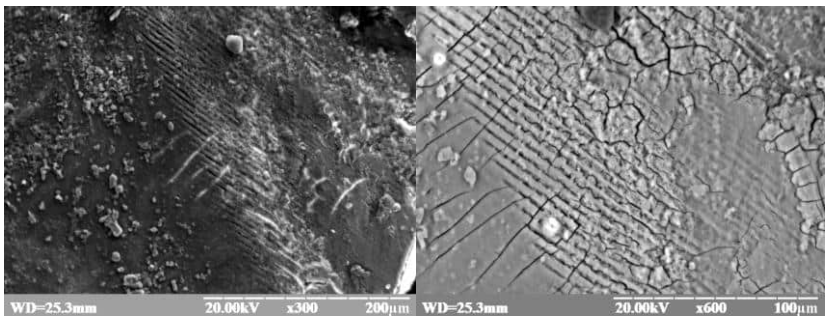
Перший розділ носить оглядовий характер і присвячений висвітленню особливостей застосування оптичної спектроскопії для дослідження структурних змін у кристалічних фероїках. У цьому ж розділі подано

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.

У другому розділі описані особливості вирощування кристалів, підготовки зразків, а також методики експериментального дослідження їхніх електрофізичних, оптико-спектральних, магнітних і магнітоелектричних властивостей, морфології поверхні та хімічного елементного складу.

Третій розділ присвячений дослідженню впливу ізоморфного заміщення іона металу на фазові переходи у твердих розчинах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$, доменну структуру та особливості формування нано- і мікрокристалів на поверхні монокристалів $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$.

Доменну структуру досліджували із застосуванням оптичної, атомно-силової і растрової електронної мікроскопії (РЕМ). Показано, що досліджувані кристали переважно виростають у полідоменному стані. На рис. 1 наведене зображення доменної структури, отримане у двох режимах роботи РЕМ на поверхні щойно вирощеного неполірованого монокристала. В обох випадках спостерігається чіткий рельєф, що відповідає доменній структурі. На основі енергодисперсійного аналізу полідоменних зразків встановлено, що Cr входить в склад сусідніх доменів неоднаково. Сусідні домени характеризуються різним вмістом хрому – відповідно 17,6 % і 20 %. Показано, що термодинамічні умови росту істотно залежать від знаку механічних напружень, що впливає на розподіл хрому по об’єму зразка.



а) б)

Рис. 1. Зображення сегнетоеластичної доменної структури щойно вирощеного неполірованого кристала $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$, отримані за допомогою РЕМ: а) режим вторинних електронів; б) режим COMPO.

Крім цього досліджувались особливості формування специфічної структури нано- і мікрокристалів на поверхні монокристала. Встановлено, що за умови достатньо високої відносної вологості атмосферного повітря (понад 70 %) на поверхні з’являються нанокристали у формі здеформованих гексагонів, які в подальшому виростають до розмірів порядку десятків мікронів протягом 72 год. На основі проведених досліджень запропонована модель росту нано- і мікрокристалів.

Наступна частина розділу присвячена дослідженню сегнетоелектричних властивостей кристалів $DMAMe_{1-x}Cr_xS$. Температурні залежності діелектричної проникності ε' та діелектричних втрат для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ (x = 0; 0,065; 0,2), отримані на порівняно низьких

частотах вимірювального поля (рис. 2), використані для точного визначення температур сегнетоелектричного фазового переходу в зразках з різною концентрацією хрому, значення яких наведені в таблиці 1. Часткове ізоморфне заміщення іона металу приводить до помітної зміни температури переходу. Найвищою ця температура є для зразків з нижчою концентрацією хрому (x=0,065). Виявлений ефект зумовлений тим, що іони хрому генерують виникнення локальних деформацій гратки, які через п'єзоелектричний ефект впливають на величину сегнетоелектричної поляризації і температуру фазового переходу. Внаслідок конкуренції двох типів впорядкування диполів, пов'язаних з групами диметиламонію, зазначені залежності носять нелінійний характер.

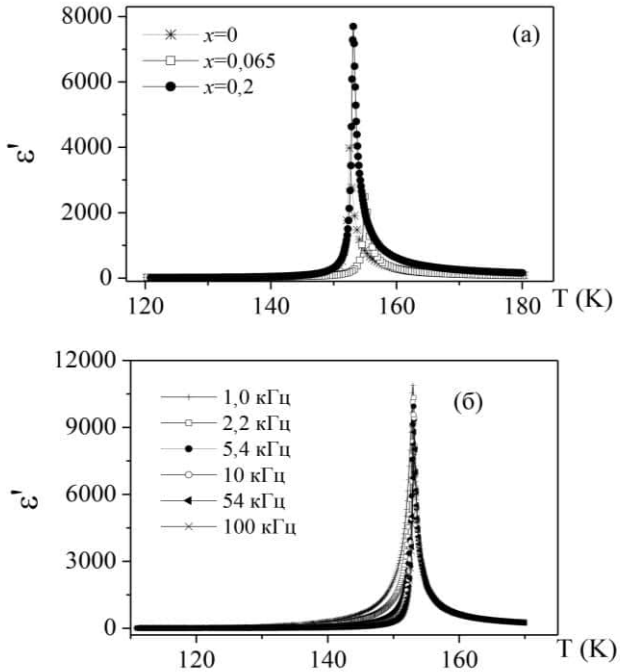


Рис. 2. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ з різною концентрацією хрому при 100 кГц (а) та відповідної діелектричної дисперсії для зразків з x = 0,2 (б), отримані при охолодженні.

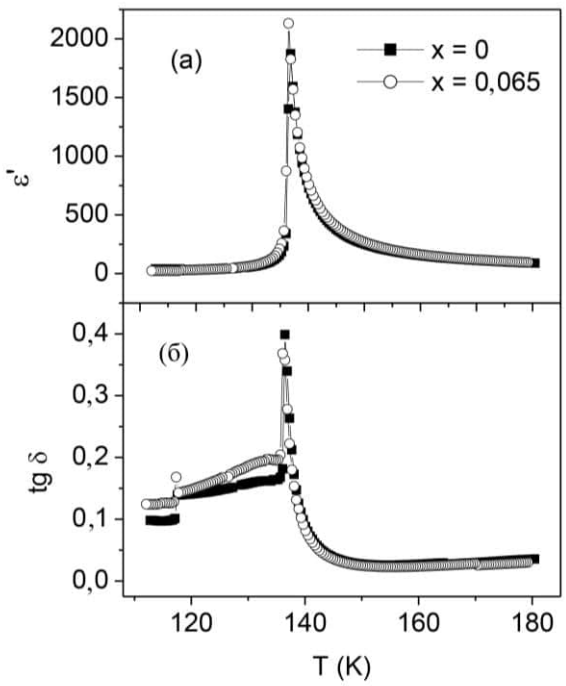


Рис. 3. Температурні залежності діелектричної проникності ε' і тангенса діелектричних втрат $tg\delta$ для кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$, виміряні вздовж сегнетоелектричної осі в режимі нагрівання при частоті поля 100 кГц

Як видно з рис. 3, температура сегнетоелектричного фазового переходу T_c для кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$, на відміну від кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, практично не змінюється при частковому заміщенні галію хромом. В обох випадках вона дорівнює 136 К. Це пояснюється ближчими розмірами іонів Cr^{3+} і Ga^{3+}, ніж у випадку пари Cr^{3+} і Al^{3+}.

Таблиця 1

Температури сегнетоелектричного фазового переходу для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$

Концентрація Cr, *x*	0	0,065	0,2
Температури фазових переходів [K]			
	152,5	154,9	153,1

Піроелектричні вимірювання для $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ підтвердили сегнетоелектричний характер переходу. Чіткий пік піроструму спостерігався при тій же температурі T_c, що й аномалії діелектричної проникності та теплового розширення. На температурних залежностях піроструму аж до температури 1,6 К в режимі охолодження для обох зразків не спостерігалося жодних додаткових аномалій. Тому був зроблений висновок про те, що сегнетоелектрична фаза існує у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ в усьому вказаному діапазоні температур від 1,6 К аж до T_c.

Цей висновок також підтверджується температурними залежностями спонтанної поляризації (рис. 4а), виміряними після досягнення сегнетоелектричного насичення, що спостерігалося при полях, вищих за 250 кВ/м. Величина спонтанної поляризації у випадку кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ також істотно залежить від ступеня заміщення іонів металу. Як видно з рис. 4а, спонтанна поляризація для кристала з x=0.2 досягає значення $3{,}7\times10^{-2}$ Кл/м^2 у низькотемпературній частині сегнетоелектричної фази. Це значення істотно перевищує відповідне для вихідного кристала (x=0). Водночас, зразок з меншою концентрацією хрому навпаки характеризується зниженням величини спонтанної поляризації порівняно з вихідним кристалом DMAAlS. Цей факт можна пояснити так. Локальні деформації гратки, зумовлені впровадженням іонів хрому, приводять до зміни поляризації внаслідок п’єзоелектричного ефекту. Як уже зазначалося, ці локальні деформації по-різному впливатимуть на процеси впорядкування двох типів груп DMA. Внесок цих двох процесів у сумарну поляризацію відрізняється знаком і, відповідно, нелінійно залежить від концентрації хрому.

Ізоморфне заміщення Al на Cr приводить до появи парамагнітного внеску при температурах, нижчих за 100 К при x = 0,06, та парамагнітної поведінки на температурних залежностях $\chi(T)$ при x = 0,2 (вставка до рисунку 4 б). Температурні залежності магнітної сприйнятливості задовольняють модифікований закон Кюрі-Вейса ($\chi = C/T + \chi_0$) в діапазоні температур 50-300 К (вставка до рисунка 4 б). Детальне вивчення похідної сприйнятливості по температурі дозволило виявити чітке відхилення від лінійності в околі T_c (рис. 4б) для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, в той час як для вихідного зразка ця величина не залежить від температури. Більше того, похідна магнітної сприйнятливості для кристала з x = 0,065 виявляє зростання при охолодженні, тоді як при x = 0,2 вона зростає при нагріванні вище від T_c.

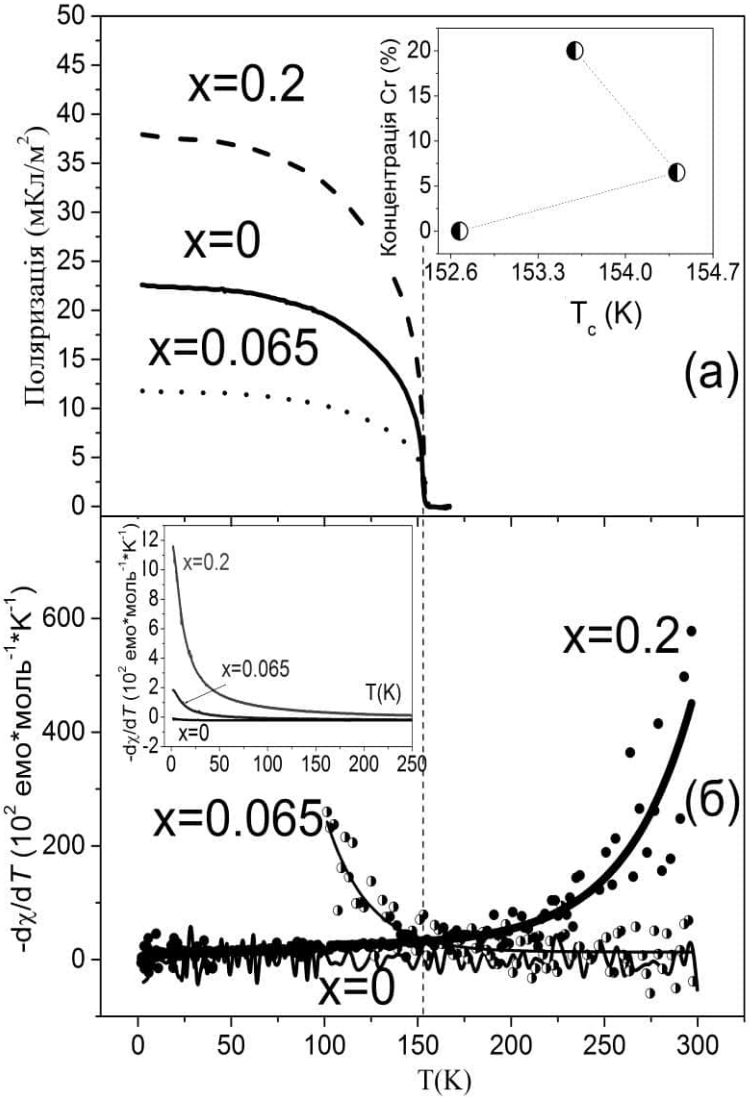


Рис. 4. Температурні залежності спонтанної поляризації, отриманої методом піроструму (а), похідної від магнітної сприйнятливості по температурі (б) та магнітної сприйнятливості (вставка) для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

Така поведінка добре корелює з залежностями величини піроелектричного струму від магнітного поля та температурним положенням піків піроструму для обох зразків (рис. 5). Зі зростанням магнітного поля інтенсивність піка піроструму збільшується, а його положення зміщується в бік вищих температур для кристалу з x = 0,065, тоді як при x = 0,2 спостерігаються протилежний ефект (рис. 5).

Коефіцієнт магнітоелектричної взаємодії α_{ME} визначався як :

$$\alpha_{ME} = \frac{1}{\Delta H}\int (I_{H=O} - I_H)dt$$

де I – густина піроелектричного струму, а H – прикладене магнітне поле ($H_{\mu 0}$ = 6 T).

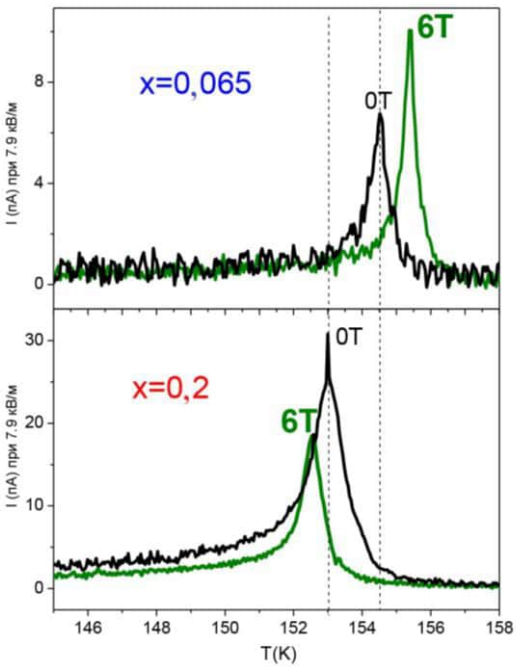


Рис. 5. Вплив магнітного поля на піроелектричний ефект у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ з різною концентрацією хрому.

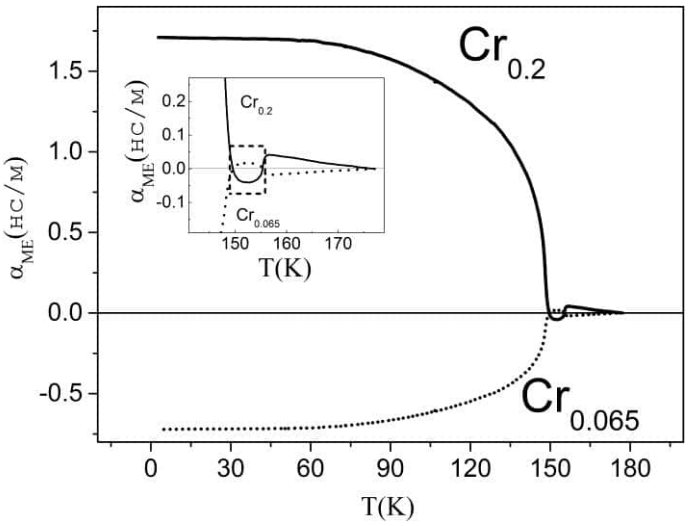


Рис. 6. Температурні залежності коефіцієнтів МЕ взаємодії для паралельної орієнтації магнітного поля та спонтанної поляризації у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Вставка відображає збільшену ділянку поблизу T_c

Як видно з рис. 6, МЕ взаємодія є сильнішою для кристала з вмістом Cr x = 0,2. Абсолютна величина коефіцієнта α_{ME} монотонно зменшується при нагріванні зразка аж до температури T_c. Водночас обидва кристали характеризуються стрибкоподібною зміною цього коефіцієнта в точці T_c (рис. 6). При цьому слабка магнітоелектрична взаємодія існує у параелектричній фазі. Цікаво відзначити, що загалом МЕ ефект, на відміну від традиційних мультифероїків, спостерігається у парамагнітній фазі. Той факт, що коефіцієнт МЕ взаємодії змінює свій знак залежно від концентрації Cr, а також наявність значного МЕ ефекту, відкривають можливості щодо керування величиною магнітоелектричної взаємодії в таких матеріалах. Ця робота відкриває нові перспективи щодо подальших досліджень в області парамагнітних органічно-неорганічних матеріалів, що можуть характеризуватися значною МЕ взаємодією при кімнатній температурі.

Четвертий розділ присвячений вивченню впливу ізоморфного заміщення іона металу на спонтанну поляризацію і діелектричну дисперсію, викликану рухом доменних стінок, у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

На рис. 7 та 8 наведені частотні залежності ε' і ε'' для $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, на яких в області температур, нижчих за T_c, чітко спостерігалася діелектрична дисперсія релаксаційного типу, аналогічна до відповідної у вихідному кристалі DMAAlS. Насамперед це стосується відповідних залежностей для кристалу з x = 0,065. Частотна залежність ε' виявляє сходинкоподібну

поведінку. При охолодженні ці сходинки зміщуються в низькочастотну область, а їхня висота зменшується. Піки ε'' зі зниженням температури зсуваються до нижчих частот і розширюються, а їхня інтенсивність зменшується. Така поведінка викликана зміною часу релаксації, функція розподілу якого істотно залежить від температури. Релаксаційна дисперсія у досліджуваній області зникає за температури, вищої за T_c, що є ще одним свідченням її доменної природи.

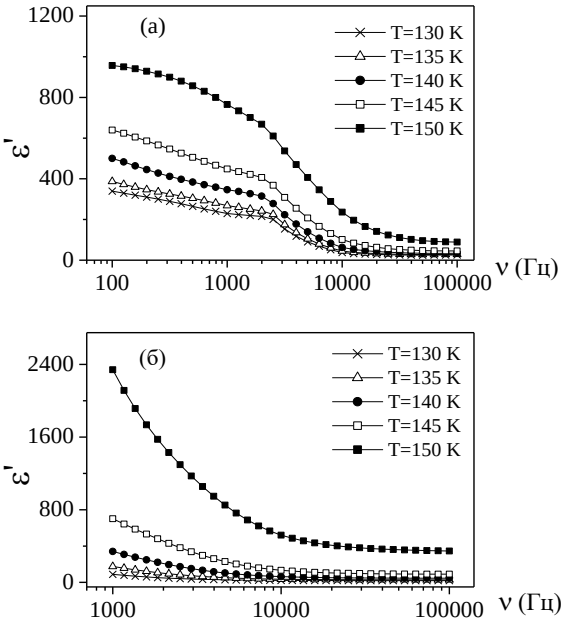


Рис. 7. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності при різних температурах для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$: x = 0,065 (а), x = 0,2 (б).

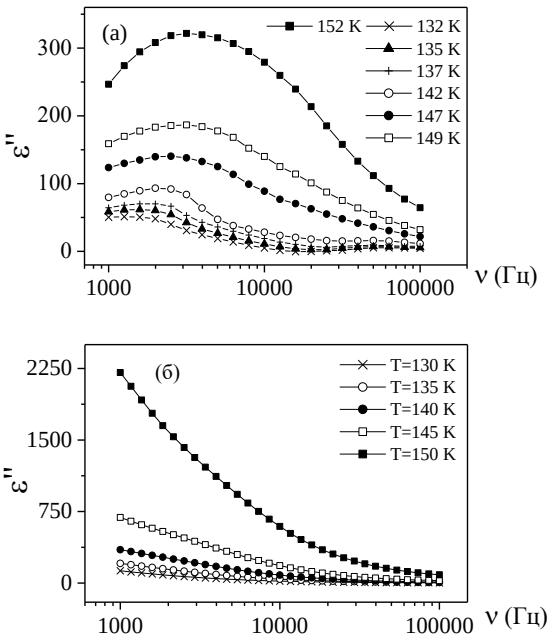


Рис. 8. Частотні залежності уявної частини діелектричної проникності при різних температурах для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$: x = 0,065 (а) та x = 0,2 (б).

У випадку $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ можна було спостерігати лише частину частотних залежностей дійсної та уявної частини діелектричної проникності. Це зумовлено тим, що часткове заміщення алюмінію іонами хрому викликає істотне збільшення відповідного часу релаксації. Завдяки цьому характерні аномалії діелектричної релаксації – сходинки ε' і широкі максимуми ε'' істотно зміщуються до низьких частот і перекриваються з областю прояву досить високої протонної провідності.

Важлива інформація про природу діелектричних релаксаційних процесів була отримана на основі аналізу діаграм Коула-Коула. На рис. 9 наведено приклади діаграм Коула-Коула для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

Діаграма для кристалів $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ при T = 125 K (рис. 9 г) чітко розділяється на дві частини – півколо, яке відповідає фундаментальній діелектричній дисперсії, і низькочастотну ділянку, яку можна віднести до релаксаційного процесу, зумовленого рухом доменних стінок. Низькочастотна частина відхиляється від форми здеформованого півкола,

характерного, наприклад, для вихідного кристала DMAAlS (рис. 9 а). Це пов'язано з уже згадуваним частотним перекриттям процесів релаксації та провідності. Високочастотну діаграму Коула-Коула у формі півкола, що відповідає фундаментальній сегнетоелектричній дисперсії, чітко видно вище за T_c (T = 155 K), де зникає вплив доменної динаміки. Слід зазначити, що центр півкола знаходиться нижче від осі абсцис. Це зумовлено певним розподілом часу релаксації, викликаного взаємодією диполів.

У випадку $DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$ частотний діапазон провідності, який описується квазівертикальною лінією на діаграмі Коула-Коула (рис. 9 б), чітко відокремлений від області дисперсії, пов'язаної з доменною динамікою.

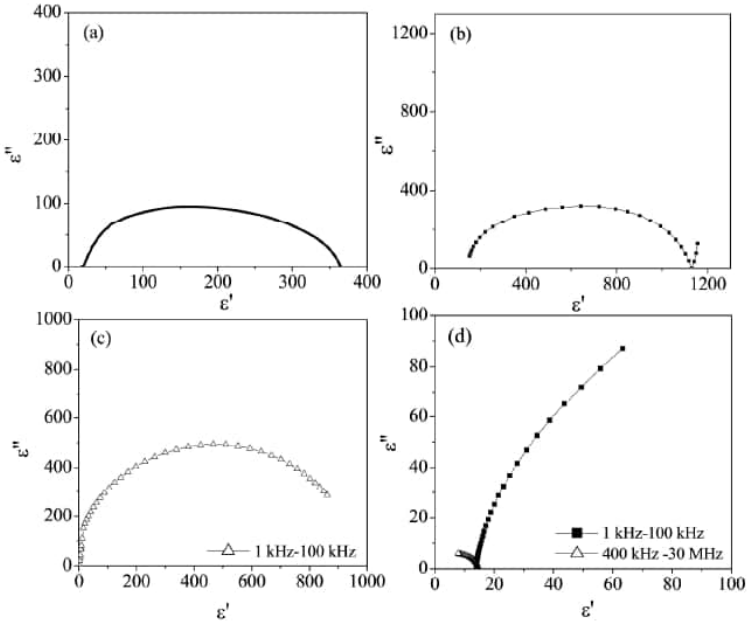


Рис. 9. Діаграми Коула-Коула для DMAAlS у сегнетоелектричній фазі при T = 138 K (а), $DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$ в сегнетоелектричній фазі при T = 152 K (б) та для кристалів $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ в параелектричній при T = 155 K (в) і сегнетоелектричній фазах при T = 125 K (г).

В результаті проведених досліджень у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ виявлено два характерні механізми діелектричної дисперсії – фундаментальної сегнетоелектричної і дисперсії, зумовленої рухом доменних стінок. Встановлено, що часткове ізоморфне заміщення іона металу приводить до значних змін параметрів діелектричної дисперсії, спричиненої рухом доменних стінок. Найвище значення дисперсії розподілу часів релаксації та температури Фогеля-Фульхера спостерігалося для кристалів $DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$. З подальшим підвищенням концентрації Cr^{3+} до 20 % ці параметри зменшуються. Час релаксації та енергія активації збільшуються з підвищенням концентрації іонів Cr^{3+}.

Запропоновано модель, яка пояснює нетривіальну залежність параметрів діелектричної дисперсії, спричиненої рухом доменних стінок, від концентрації хрому. Іони хрому, оточені молекулами води, можна розглядати як джерела локальних деформацій гратки, що приводять до утворення масивних дипольних кластерів в околі сегнетоелектричного фазового переходу при нижчих концентраціях хрому. Підвищення його концентрації спричиняє фрагментацію кластерів і відповідне зниження дисперсії розподілу часів релаксації і температури Фогеля-Фульхера, яке корелює зі зниженням температури Кюрі. Водночас, згадані вище локальні деформації перешкоджають переорієнтації диполів DMA, відповідальних за рух

доменних стінок. Це приводить до збільшення часу релаксації та енергії активації з підвищенням концентрації іонів Cr^{3+}.

Показано, що кристали $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ мають значну протонну провідність. Можна зробити висновок, що подібно до випадку з вихідними кристалами DMAAlS, реалізується провідність, в основі якої лежить механізм Гроттхуса.

П'ятий розділ присвячений вивченню комплексів іонів Cr^{3+} в кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (Me = Al, Ga) методами абсорбційної спектроскопії і комбінаційного розсіювання світла.

Спектри поглинання у видимій області, отримані при кімнатній температурі (сегнетоеластична фаза), наведені на рис. 10. Їхній аналіз дозволив уточнити енергетичну діаграму іонів Cr^{3+} у кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (рис.11). Електронні переходи $^4A_{2g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}(^4F)$, $^4A_{2g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(^4F)$ і $^4A_{2g}(^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}(^4P)$ заборонені за парністю, але дозволені за спіном. Велике поглинання при енергії, вищій за 5,5 еВ, у обох типах сполук відповідає смузі перенесення заряду. Заборонені за спіном електронні переходи між рівнями з різною мультиплетністю практично не проявляються в спектрах.

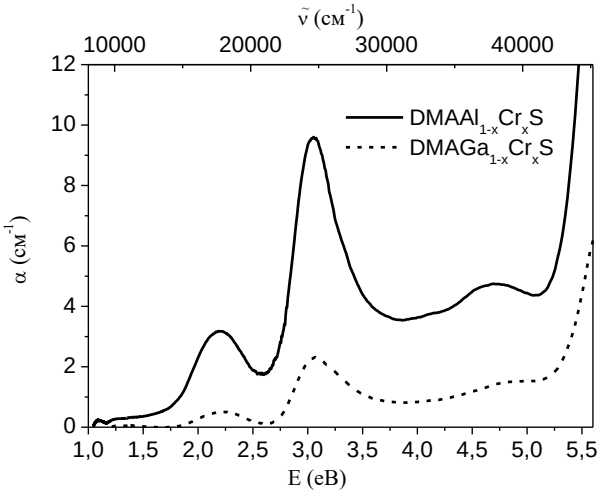


Рис. 10. Неполяризовані спектри поглинання кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ (x=0,2) і $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ (x=0,065), отримані при кімнатній температурі.

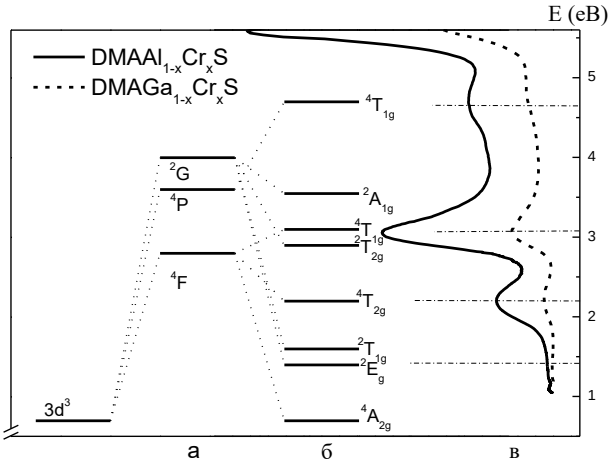


Рис. 11. Схема енергетичних рівнів іона Cr^{3+}: *а* – вільний іон, *б* – іон в кубічному полі; в – спектри поглинання кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ (x=0,2) і $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ (x=0,065).

Встановлено, що комплекси $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ в усіх досліджуваних кристалах мають помітно спотворену октаедричну форму. Параметри, що описують кристалічне поле, а також електронно-електронне відштовхування, виявилися дуже близькими для всіх розглянутих сполук. Це свідчить про те, що октаедри $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ в розглянутих кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ характеризуються дуже близькими розмірами (відстанями метал-ліганд) і навіть подібним характером спотворень.

Такий висновок підтверджується дослідженням спектрів КРС. Для кристалів $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (Me = Al, Ga) вони були отримані при кімнатній

температурі (сегнетоеластична фаза) для різних геометрій експерименту (рис.12). Фактор-груповий аналіз їхніх внутрішніх коливань наведений у табл. 3.

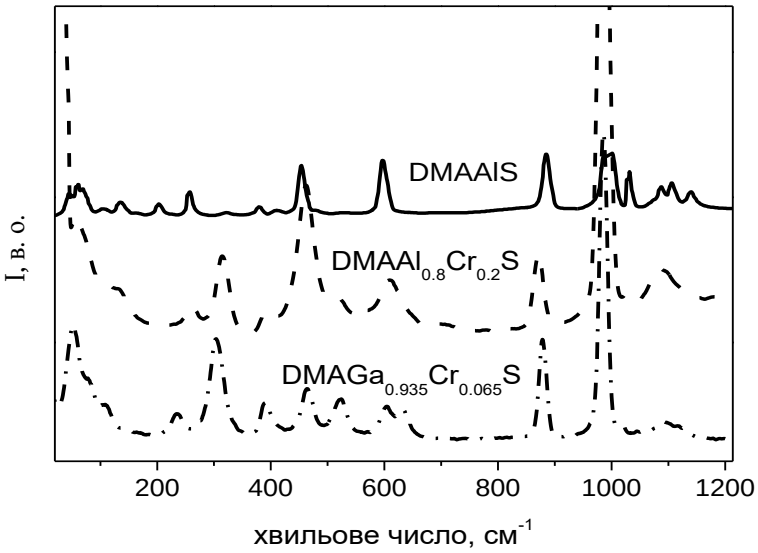


Рис. 12. Спектри КРС кристалів DMAAlS ($Y(XY)Z$), $DMAAl_{0.8}Cr_{0.2}S$ ($Z(YY)X$ + $Z(YZ)X$), $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ ($X(YX)Y$+$X(YZ)Y$)

Таблиця 3

Фактор-груповий аналіз внутрішніх коливань у комплексах $(Me\text{-}H_2O)_6)^{3+}$

Симетрія молекули	Симетрія позиції	Симетрія фактор-групи	Активність
O_h	C_i	C_{2h}	
$\nu_1[\nu(Me\text{-}H_2O)]\ A_{1g}$			
$\nu_2[\nu(Me\text{-}H_2O)]\ E_g$		$6\ A_g\ (\nu_1,2\nu_2,3\nu_5)$	КР
$\nu_3[\delta(Me\text{-}H_2O)]\ F_{1u}$	$6\ A_g$	$6\ B_g\ (\nu_1,2\nu_2,3\nu_5)$	КР
$\nu_4[\nu(Me\text{-}H_2O)]\ F_{1u}$	$9\ A_u$	$9\ A_u\ (3\nu_3,3\nu_4,3\nu_6)$	ІЧ
$\nu_5[\delta(Me\text{-}H_2O)]\ F_{2g}$		$9\ B_u\ (3\nu_3,3\nu_4,3\nu_6)$	ІЧ
$\nu_6[\delta(Me\text{-}H_2O)]\ F_{2u}$			

На основі порівняльного дослідження спектрів КРС (рис.12) виявлено істотне спотворення октаедричного комплексу $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ в кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (Me = Al, Ga). Проведена ідентифікація коливань, що відповідають комплексу $[Me(H_2O)_6]^{3+}$ (табл. 4), підтвердила моноклінну симетрію усіх досліджених кристалів. Відповідно до проведеного аналізу усі такі комплекси в досліджених твердих розчинах та у вихідних кристалах мають центр інверсії при кімнатній температурі.

Таблиця 4

Віднесення смуг у спектрах КРС кристалів $DMAMe_{1-x}Cr_xS$

Хвильові числа, $см^{-1}$				Тип коливання
$DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$		DMAAlS	$DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$	
X(*YX*)*Y*	*X*(*YX*)*Y*+*X*(*YZ*)*Y*	(*XY*)*Z*	*Z*(*YY*)*X*+*Z*(*YZ*)*X*	
48	56	-	-	ґраткові коливання
76	79	-	-	
107	110	-	-	
		130	139	
234	231	-	-	(крутильні CH_3)
-	-	268	-	τ CH_3
308	303		325	ν_5 (Cr-H_2O)
-	-	341	-	ν_5 (Al-H_2O)
353	-	-	-	ν_5 (Ga-H_2O)
392	388	-	-	$\delta(NC_2)$
-	-	431	438	ν_5 (Me-H_2O)
463	462		464	$\nu_2^s[\delta(SO_4)]$*
-	-	472	-	$\nu_2^s[\delta(SO_4)]$*
	-	487	485	ν_1 (Al–H_2O)
523	521	-	521	ν_1 (Cr–H_2O)
592		-	-	ν_1 (Cr–H_2O)
	602	614	618	$\nu_4^s[\delta(SO_4)]^{2-}$
633	630	-	-	$\nu_4^s[\delta(SO_4)]^{2-}$
879	879	884	865	ν_s (C-N)
986	985	994	985	$\nu_1^s[\nu(SO_4)]^{2-}$
-	1017	1027	-	ν_{as} (C-N)
1098	1092	-	1095	$\nu_3^s(SO)^{2-}$

Порівняльний аналіз даних абсорбційної і молекулярної спектроскопії дав змогу зробити висновки про як завгодно малі зміни метал-гідратних комплексів. Сегнетоелектричний фазовий перехід в кристалі $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ супроводжується значною зміною інтенсивності смуг поглинання. При охолодженні в межах сегнетоеластичної фази (T > 153 К) їхня інтенсивність зменшується, тоді як нижче від T_c вона стає значно вищою. Необхідно враховувати, що ці смуги відповідають забороненим за парністю, але дозволеним за спіном електронним переходам. Зростання інтенсивності цих смуг пов'язане з певним механізмом зняття заборони за правилами відбору. З врахуванням даних спектроскопії КРС можна зробити висновок, що така поведінка пов'язана зі значною деформацією комплексу $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ та навіть відхиленням його симетрії від центросиметричної при переході в сегнетоелектричну фазу.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень впливу ізоморфного заміщення іона металу на електрофізичні, магнітні і оптико-спектральні властивості твердих розчинів $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ можна зробити такі висновки:

1. Встановлено, що монокристали $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ переважно виростають полідоменними. При цьому значення концентрації хрому у двох групах сегнетоеластичних доменів з різним знаком механічного напруження істотно відрізняються – 17,6 % і 20% відповідно. Така особливість зумовлена відмінністю термодинамічних умов росту кристалів внаслідок різних знаків механічного напруження у двох групах доменів, що супроводжується різним ступенем заміщення іона металу.

2. Встановлено умови, за яких на поверхні монокристалів $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ відбувається формування нанокристалів у формі здеформованих гексагонів, які в подальшому виростають до розмірів порядку десятків мікронів. Запропонована модель, яка описує природу і динаміку цього процесу.

3. Продемонстровано успішне створення парамагнітного порядку у вихідному діамагнітному кристалі DMAAlS шляхом ізоморфного заміщення іона металу. Вказане ізоморфне заміщення дозволяє тісно пов’язати відокремлені магнітні та електричні підсистеми, про що свідчить температурна залежність похідної магнітної сприйнятливості.

4. Отримано кристали $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (x= 0,065; 0,20) зі значною магнітоелектричною взаємодією та продемонстровано можливість модифікації величини та зміни знаку коефіцієнта такої взаємодії шляхом варіації концентрації Cr^{3+}. 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 кристала з x = 0,2. Коефіцієнт МЕ взаємодії, отриманий для кристала з вмістом Cr x = 0,2, виявився одним з найвищих, відомих на сьогодні. Виявлена зміна його знаку за малої зміни концентрації Cr відкриває шлях для інженерії МЕ взаємодії. Отримані результати засвідчують, що магнітоелектричний ефект може

існувати в парамагнітних сполуках без помітних магнітних аномалій поблизу сегнетоелектричного фазового переходу.

5. Показано, що ізоморфне заміщення іонів алюмінію іонами хрому помітно впливає на температуру переходу в сегнетоелектричну фазу і величину спонтанної поляризації в кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Виявлений ефект зумовлений тим, що іони хрому генерують виникнення локальних деформацій гратки, які через п'єзоелектричний ефект впливають на величину сегнетоелектричної поляризації і температуру сегнетоелектричного фазового переходу. Внаслідок конкуренції двох типів впорядкування диполів, пов'язаних з групами диметиламонію, зазначені залежності носять нелінійний характер. Водночас, ізоморфне заміщення іона металу практично не змінює відповідні параметри $DMAG_{1-x}Cr_xS$. Це пояснюється ближчими розмірами іонів Cr^{3+} і Ga^{3+} на відміну від випадку пари Cr^{3+} і Al^{3+}.

6. Запропоновано модель, яка пояснює нетривіальну залежність параметрів діелектричної дисперсії, спричиненої рухом доменних стінок, від концентрації хрому у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Іони хрому, оточені молекулами води, можна розглядати як джерела локальних деформацій гратки, що приводять до утворення масивних дипольних кластерів в околі сегнетоелектричного фазового переходу при нижчих концентраціях хрому. Підвищення його концентрації спричиняє фрагментацію кластерів і відповідне зниження дисперсії розподілу часів релаксації і температури Фогеля-Фульхера, яке корелює зі зниженням температури Кюрі. Водночас, згадані вище локальні деформації перешкоджають переорієнтації диполів DMA, відповідальних за рух доменних стінок. Це приводить до збільшення часу релаксації та енергії активації з підвищенням концентрації іонів Cr^{3+}.

7. На основі спектроскопічних даних встановлено, що комплекси $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ в усіх досліджуваних кристалах мають помітно спотворену октаедричну форму. Визначені параметри кристалічного поля та параметри Рака свідчать про те, що октаедри $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ в розглянутих кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ характеризуються дуже близькими розмірами (відстанями метал-ліганд) і подібним характером спотворень, і володіють центром інверсії при кімнатній температурі. Зміна параметрів абсорбційних спектрів в точці Кюрі T_c свідчить про істотну деформацією комплексу $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ при фазовому переході і навіть відхилення його симетрії від центросиметричної при переході в сегнетоелектричну фазу.

Перелік основних опублікованих праць за темою дисертації

1. Kapustianyk V. Influence of Isomorphous Substitution of Metal Ion on the Low Frequency Dielectric Dispersion in $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Ferroelectrics / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, S. Dacko, V. Rudyk, S. Sereda, N. Ostapenko (Loboda) // Phase Transitions. – 2017. – V.90, No 2. –P.175-188.
2. Kapustianyk V. Comparative Study of Ferroelectric Properties of $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (Me=Al, Ga) Crystals // V. Kapustianyk, Z. Czapla, S. Dacko,

V. Rudyk, N. Ostapenko (Loboda) // Ferroelectrics. – 2017. – V 510. – P. 80-86.

3. Kapustianyk V. Tuning a Sign of Magnetoelectric Coupling in Paramagnetic $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals by Metal Ion Substitution / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, V. Rudyk, R. Serkiz, N. Ostapenko (Loboda), I. Hirnyk, J-F Dayen, M. Bobnar, R. Gumeniuk, B. Kundys // Scientific Reports. – 2017. – V.7. – P. 14109.
4. Ostapenko (Loboda) N. Comparative Study of the Phase Transitions and Spectral Properties of $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me = Al, Ga) Ferroelectrics / N. Ostapenko, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, V. Rudyk, Z. Czapla, V. Mokryi // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V.730. – P.417-423.
5. Лобода Н.А. Особливості доменної структури і процесу формування нано- і мікрокристалів на поверхні монокристалів $NH_2(CH_3)_2Al_{0,8}Cr_{0,2}(SO_4)_2\times6H_2O$ / Н.А. Лобода, В.Б. Капустяник, Ю.І. Еліяшевський, Б.Я Кулик, Р.Я. Серкіз, З.Чапля, Р.В. Біляк // Журнал фізичних досліджень. – 2018. – Т. 22, No 2.– 2703(7 с.)
6. Остапенко (Лобода) Н., Рудик В., Еліяшевський Ю., Капустяник В., Чапля З., Васьків А. Діелектрична дисперсія в кристалах DMAAS: Cr^{3+} в околі сегнетоелектричного фазового переходу // Тези доп. Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, 18-20 травня 2011 року, Львів, Україна, С.А. 28.
7. Ostapenko (Loboda) N., Kapustianyk V., Eliyashevskyy Yu., Rudyk V., Semak S. Manifestation of Isomorphous Substitution of the Metal Ions in the Optical and Spectral Properties of $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me = Al, Ga) Ferroelectrics // PFSS-VI, Abstracts of 6-th Intern. Seminar «Properties of Ferroelectric and Superionic Systems», 17-18 November 2016, Uzhhorod, Ukraine, P. 29 - 30.
8. Лобода Н.А., Капустяник В.Б. Вплив ізоморфного заміщення іонів металу на доменну структуру і морфологію поверхні монокристалів $[NH_2(CH_3)_2]Al_{0,8}Cr_{0,2}(SO_4)_2\times6H_2O$ // Тези доп. Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018, 15-17 травня 2018 року, Львів, Україна, С 4.
9. Loboda N., Kapustianyk V., Kundys B. Magnetic Properties and Magnetoelectric Interactions in the New Multiferroics $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ // Abstracts of IX Intern. Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICPYS LTP-2018) with International Participation, June 4 - 8, 2018, Kharkiv, Ukraine, P.80.
10. Loboda N., Kapustianyk V., Eliyashevskyy Yu., Czapla Z., Sereda S. Influence of Isomorphous Substitution of Metal Ion on the Phase Transitions and Domain Dynamics in $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Ferroelectrics // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, September, 18 – 20, 2018, Uzhhorod, Ukraine, P1-11.

11. Loboda N. Influence of Isomorphic Substitution of Metal Ion on Phase Transition and Dielectric Dispersion in $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ crystals / Loboda N., Kapustianyk V., Eliyashevskyy Yu., Czapla Z. // Тези доп. V Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 25-26 жовтня 2018 року, Луцьк, Україна, С. 33-36.

Анотація

Лобода Н.А. Вплив ізоморфного заміщення іона металу на діелектричну дисперсію, магнітоелектричні взаємодії і оптико-спектральні властивості кристалів $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me=Al, Ga, Cr). – 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, 2019.

Робота присвячена цілеспрямованій модифікації структури, електрофізичних, магнітних і оптико-спектральних властивостей кристалів $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2\times6H_2O$ (DMAMeS, де Me=Al, Ga) шляхом ізоморфного заміщення іонів Me хромом з метою отримання ефективних сегнетоелектричних і магнітоелектричних матеріалів для функціональної електроніки і комп’ютерної техніки.

Отримано кристали $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ зі значною магнітоелектричною взаємодією та продемонстровано можливість модифікації величини та зміни знаку коефіцієнта такої взаємодії шляхом варіації концентрації Cr^{3+}.

Показано, що ізоморфне заміщення іонів алюмінію іонами хрому помітно впливає на температуру переходу в сегнетоелектричну фазу, величину спонтанної поляризації і характер діелектричної дисперсії, спричиненої рухом доменних стінок в кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Виявлений ефект зумовлений тим, що іони хрому генерують виникнення локальних деформацій гратки, які через п’єзоелектричний ефект впливають як на величину спонтанної поляризації і температуру сегнетоелектричного фазового переходу, так і на параметри діелектричної дисперсії. Водночас, ізоморфне заміщення іона металу практично не змінює відповідні параметри для $DMAGa_{1-x}Cr_xS$. Це пояснюється ближчими розмірами іонів Cr^{3+} і Ga^{3+} на відміну від випадку пари Cr^{3+} і Al^{3+}.

На основі оптико-спектральних досліджень встановлено, що комплекси $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ в усіх досліджуваних кристалах мають помітно спотворену октаедричну форму. Відповідно до проведеного симетрійного аналізу, усі метал-гідратні комплекси в досліджених твердих розчинах та у вихідних кристалах мають центр інверсії при кімнатній температурі.

На основі аналізу температурної еволюції спектрів поглинання, з врахуванням даних спектроскопії КРС, зроблений висновок про те, що фазовий перехід у сегнетоелектричну фазу супроводжується значною

деформацією комплексу $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ та навіть відхиленням його симетрії від центросиметричної.

Ключові слова: мультифероїк, домени, хром, сегнетоеластик, сегнетоелектрик, мікрокристали, нанокристали, магнітоелектричні взаємодії, діелектрична дисперсія, оптична спектроскопія, спонтанна поляризація, протонна провідність.

Аннотация

Лобода Н.А. Влияние изоморфного замещения иона металла на диэлектрическую дисперсию, магнитоэлектрические взаимодействия и оптико-спектральные свойства кристаллов $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me=Al, Ga, Cr). – 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, 2019.

Работа посвящена целенаправленной модификации структуры, электрофизических, магнитных и оптико-спектральных свойств кристаллов $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2\times6H_2O$ (DMAMeS, где Me = Al, Ga) путем изоморфного замещения ионов Me хромом с целью получения эффективных сегнетоэлектрических и магнитоэлектрических материалов для функциональной электроники и компьютерной техники.

Получены кристаллы $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ со значительным магнитоэлектрическим взаимодействием и продемонстрирована возможность модификации величины и изменения знака коэффициента такого взаимодействия путем вариации концентрации Cr^{3+}.

Показано, что изоморфное замещение ионов алюминия ионами хрома заметно влияет на температуру перехода в сегнетоэлектрическую фазу, величину спонтанной поляризации и характер диэлектрической дисперсии, вызванной движением доменных стенок в кристаллах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Обнаруженный эффект обусловлен тем, что ионы хрома генерируют возникновение локальных деформаций решетки, влияющих через пьезоэлектрический эффект как на величину спонтанной поляризации и температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, так и на параметры диелектрической дисперсии. В то же время, изоморфное замещение иона металла практически не влияет на соответствующие параметры для $DMAG_{1-x}Cr_xS$. Это объясняется более близкими размерами ионов Cr^{3+} і Ga^{3+} в отличие от пары Cr^{3+} і Al^{3+}.

На основе оптико-спектральных исследований установлено, что комплексы $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ во всех исследуемых кристаллах имеют заметно искаженную октаэдрическую форму. Согласно проведенному симметрийному анализу, все метал-гидратные комплексы в исследованных твердых растворах и в исходных кристаллах обладают центром инверсии при комнатной температуре. На основе анализа температурной эволюции

спектров поглощения, с учетом данных спектроскопии КРС, сделан вывод о том, что фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу сопровождается значительной деформацией комплекса $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и даже отклонением его симметрии от центросимметричной.

Ключевые слова: мультиферроик, домены, хром, сегнетоэластик, сегнетоэлектрик, микрокристаллы, нанокристаллы, магнитоэлектрические взаимодействия, диэлектрическая дисперсия, оптическая спектроскопия, спонтанная поляризация, протонная проводимость.

Abstract

Loboda N. A. Influence of isomorphous substitution of metal ion on the dielectric dispersion, magnetoelectric interactions and optical-spectral properties of $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me = Al, Ga, Cr) crystals. – Manuscript copyright.

Thesis for the Candidate of Physical and Mathematical Sciences Degree (Doctor of Philosophy), speciality 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2019.

The work is devoted to the purposeful modification of the structure, electrophysical, magnetic and optical-spectral properties of $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2\times6H_2O$ (DMAMeS) crystals (where Me = Al, Ga) by isomorphous substitution of Me ions with chromium in order to obtain the effective ferroelectric and magnetoelectric materials for the functional electronics and computer technique.

The single crystals of $NH_2(CH_3)_2Al_{0,8}Cr_{0,2}(SO_4)_2\times6H_2O$ solid solutions were found to grow mainly in a polydomain state. It was shown that the value of chromium concentration in the two groups of ferroelastic domains with different signs of mechanical stress differs significantly – 17.6% and 20% respectively. Such are feature is caused by difference in the thermodynamic conditions of crystal growth due to the different signs of a mechanical stress in two groups of domains accompanied by different degrees of the metal ion substitution.

The investigations of the nanoscale and microcrystalline structures formation on the surface of $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ single crystals kept under the conditions of high environment humidity were performed and the corresponding model was proposed.

It was shown that the partial isomorphous substitution of the metal ion is followed by the nontrivial change of the ferroelectric phase transition temperature in $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ crystals. The largest shift of this temperature was observed for the samples with a lower chromium concentration (x = 0.065). The detected effect is caused by the fact that chromium ions generate the local lattice deformations that through the piezoelectric effect affect both the spontaneous polarization and phase transition temperature as well as the size and the dynamics of the dipole clusters responsible for the dielectric dispersion. At the same time, no noticeable changes were found in the dielectric properties and the ferroelectric phase transition temperature T_c for $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ crystals. This is explained by the closer sizes of the Cr^{3+} and Ga^{3+} ions, contrary to the case of the Cr^{3+} and Al^{3+} pair.

$DMAAl_{1-x}Cr_xS$ crystals with a significant magnetoelectric interaction were created and there was demonstrated the possibility to modify the magnitude and to change the sign of the coefficient of such an interaction by variation of the Cr^{3+} concentration. The obtained results suggest that the magnetoelectric effect may exist in the paramagnetic compounds without the noticeable magnetic anomalies near the ferroelectric phase transition.

In result of study of the temperature-frequency dependences of the dielectric permittivity in $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ crystals there were observed two distinctive mechanisms of dielectric dispersion – fundamental ferroelectric one and the dispersion caused by the motion of the domain walls. It was shown that the partial isomorphous substitution of a metal ion leads to the significant changes in the parameters of dielectric dispersion caused by the motion of the domain walls. The highest value of the dispersion of the relaxation time distribution and the Vogel-Fulcher temperature was observed for $DMAAl_{0.935}Cr_{0.065}S$ crystals. With further increase of Cr^{3+} concentration up to 20 %, these parameters decrease. The relaxation time and activation energy increase with increasing of Cr^{3+} ions concentration.

The model explaining the nontrivial dependence of the parameters of the dielectric dispersion caused by the domain walls dynamics on the chromium concentration was proposed. Chromium ions may be considered as the sources of local lattice deformations, that lead to formation of the massive dipole clusters in vicinity of the ferroelectric phase transition at lower concentrations of chromium. Increasing of its concentration is followed by fragmentation of the clusters and corresponding decrease of the dispersion of the relaxation times distribution and Vogel-Fulcher temperature, that correlates with the Curie temperature decrease. At the same time, the aforementioned local deformations hinder reorientation of the DMA dipoles responsible for the domain walls motion. This leads to increasing of the relaxation time and activation energy with increasing of Cr^{3+} ions concentration.

It is shown that $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ crystals possess a significant proton conductivity. It was concluded that similarly to initial DMAAlS crystals, the conductivity is realized through the Grotthus mechanism.

A detailed analysis of absorption spectra of $DMAMe_{1-x}Sr_xS$ crystals (Me = Al, Ga) allowed to refine the energy diagram of Cr^{3+} ions in the octahedral coordination and to calculate the parameters of the crystal field and the Racah parameters. It has been shown that $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ complexes in all investigated crystals possess a considerably distorted octahedral shape. The determined parameters describing the crystalline field, as well as electron-electronic repulsion, were found to be very close for all considered compounds. This allowed to conclude that $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ octahedra in considered $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ crystals are very similar by sizes (metal-distance distances) and even by a character of distortion. This conclusion is confirmed by investigations of Raman spectra. According to the performed analysis of symmetry, all metal-hydrate complexes in the investigated solid solutions and in the initial crystals possess an inversion

center at room temperature. On the basis of analysis of the absorption spectra temperature evolution and the Raman spectroscopy data it was concluded that the ferroelectric phase transition is associated with a significant distortion of the $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ complex and even with removing of the inversion centre.

Key words: multiferroic, domains, chromium, ferroelectric, ferroelastic, microcrystals, nanocrystals, magnetoelectric interactions, dielectric dispersion, phase transition, optical spectroscopy, spontaneous polarization, protonic conductivity.