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

> Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Лобода Наталя Анатоліївна

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

### **ДИСЕРТАЦІЯ**

### ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ ІОНА МЕТАЛУ НА ДІЕЛЕКТРИЧНУ ДИСПЕРСІЮ, МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЗАЄМОДІЇ І ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2 \times 6H_2O$ (Me = Al, Ga, Cr)

Спеціальність: 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело —\_\_\_\_\_ Н. А. Лобода

> <u>Науковий керівник</u>: Капустяник Володимир Богданович, доктор фізико-математичних наук, професор

> > ЛЬВІВ 2019

### АНОТАЦІЯ

Лобода Н.А. Вплив ізоморфного заміщення іона металу на діелектричну дисперсію, магнітоелектричні взаємодії і оптико-спектральні властивості кристалів NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Me(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O (Me=Al, Ga, Cr). — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 «фізика напівпровідників і діелектриків» (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

Робота присвячена цілеспрямованій модифікації структури, електрофізичних, магнітних і оптико-спектральних властивостей кристалів  $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (DMAMeS, де Me=Al, Ga) шляхом ізоморфного заміщення іонів Me іонами хрому з метою отримання ефективних сегнетоелектричних і магнітоелектричних матеріалів для функціональної електроніки і комп'ютерної техніки.

В результаті дослідження монокристалів твердих розчинів NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>О було встановлено, ЩО вони переважно виростають полідоменними. При цьому показано, що значення концентрації хрому у двох групах сегнетоеластичних доменів з різним знаком механічного напруження істотно відрізнялося – 17,6 % і 20% відповідно. Така особливість пояснюється відмінністю термодинамічних умов росту кристалів внаслідок різних знаків механічного напруження двох груп доменів, що супроводжуються різним ступенем заміщення іона металу.

Проведено дослідження та запропонована модель формування нано- і мікрокристалічних структур на поверхні монокристалів DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S за умови підвищеної вологості навколишнього середовища. Отримані результати є важливими не тільки для розуміння процесів вирощування і перекристалізації твердих розчинів типу DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, але й для подальшого їхнього практичного застосування в пристроях функціональної електроніки.

ізоморфне заміщення іона Встановлено, ЩО часткове металу супроводжується нетривіальною зміною температури сегнетоелектричного фазового переходу у кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S. Найбільше зміщення цієї температура спостерігалося 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 величину спонтанної поляризації і температуру впливають ЯК на сегнетоелектричного фазового переходу, так і на параметри діелектричної дисперсії.

Водночас, не виявлено помітних змін діелектричних властивостей і температури сегнетоелектричного фазового переходу  $T_c$  для кристалів DMAGa<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>S. Це пояснюється ближчими розмірами іонів Cr<sup>3+</sup> і Ga<sup>3+</sup> на відміну від випадку пари Cr<sup>3+</sup> і Al<sup>3+</sup>.

Продемонстровано успішне створення парамагнітного порядку у вихідному діамагнітному кристалі DMAAIS шляхом ізоморфного заміщення іона алюмінію хромом. Вказане ізоморфне заміщення дозволило тісно пов'язати відокремлені магнітні та електричні підсистеми, про що свідчить температурна залежність похідної магнітної сприйнятливості.

Отримано кристали DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S зі значною магнітоелектричною взаємодією та продемонстровано можливість модифікації величини та зміни знаку коефіцієнта такої взаємодії шляхом варіації концентрації  $Cr^{3+}$ . Отримані результати свідчать про те, що магнітоелектричний ефект може існувати в парамагнітних сполуках без помітних магнітних аномалій поблизу сегнетоелектричного фазового переходу.

З практичної точки зору важливо, що розподіл Cr у кристалах DMAA1<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>S також може контролюватися умовами росту матеріалу. Це забезпечує додаткові можливості для отримання нових металоорганічних матеріалів зі значною магнітоелектричною взаємодією при кімнатній температурі.

Встановлено, що ізоморфне заміщення іона металу в кристалах DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S супроводжувалося істотним зростанням спонтанної поляризації. З практичної точки зору важливо, що часткове ізоморфне заміщення іона металу в кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S може бути використане для зміни величини спонтанної поляризації.

В результаті вивчення температурно-частотних залежностей діелектричної проникності у кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S виявлено дві 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<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S. З подальшим підвищенням концентрації Cr<sup>3+</sup> до 20 % ці параметри зменшуються. Час релаксації та енергія активації збільшуються з підвищенням концентрації іонів Cr<sup>3+</sup>.

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<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S мають значну протонну провідність, яка подібно до випадку з вихідними кристалами DMAAlS, реалізується через механізм Гроттхуса.

Детальний аналіз спектрів поглинання кристалів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga) дозволив уточнити енергетичну діаграму іонів Cr<sup>3+</sup> в октаедричній координації та розрахувати параметри кристалічного поля та параметрів Рака.

Встановлено, що комплекси  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  в усіх досліджуваних кристалах мають помітно спотворену октаедричну форму. Визначені параметри, що описують кристалічне поле, а також електронно-електронне відштовхування, виявилися дуже близькими для всіх розглянутих сполук. Це дозволило зробити висновок про те, що октаедри  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  в розглянутих кристалах DMAMe<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>S характеризуються дуже близькими розмірами (відстанями метал-ліганд) і навіть подібним характером спотворень. Такий висновок підтверджується даними досліджень спектрів КРС. Відповідно до проведеного аналізу симетрії, всі 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, фазовий перехід, люмінесценція, оптична спектроскопія, спонтанна поляризація, протонна провідність.

### ABSTRACT

*Loboda N. A.* Influence of isomorphic substitution of metal ion on the dielectric dispersion, magnetoelectric interactions and optical-spectral properties of  $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (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  $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (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  $NH_2(CH_3)_2Al_{0,8}Cr_{0,2}(SO_4)_2 \times 6H_2O$  solid solutions were found to grow mainly in a polydomain state. It was shown that the value of chromium concentration in two groups of ferroelectric domains with different signs of mechanical stress differs significantly – 17.6% and 20% respectively. Such a 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. The obtained data are important not only for understanding of the crystal growth and recrystallization processes for  $DMAAl_{1-x}Cr_xS$  type solid solutions, but also for their further practical application in the functional electronics devices.

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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S crystals. This is explained by the closer sizes of the Cr<sup>3+</sup> and Ga<sup>3+</sup> ions, contrary to the case of the Cr<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> pair.

The successful creation of the paramagnetic order in the original diamagnetic DMAAlS crystal by isomorphic substitution of the metal ion has been demonstrated. Such a substitution allowed a tight coupling between the separated magnetic and electrical subsystems, as evidenced by the temperature dependence of the derivative of the magnetic susceptibility.

 $DMAAl_{1-x}Cr_xS$  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.

From a practical point of view, it is important that the distribution of Cr in  $DMAAl_{1-x}Cr_xS$  crystals may be controlled by conditions of material growth, that provides the additional opportunities for creation of new organometallic materials characterized by a significant magnetoelectric interaction at room temperature.

It was found that isomorphous substitution of metal ion in DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S crystals was accompanied by a significant increase of a spontaneous polarization. From a practical point of view, it is important that partial isomorphic substitution of metal ion in DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S crystals can be used in order to change a spontaneous polarization.

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<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>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 DMAAlS initial crystals, conductivity is realized through the Grotthus mechanism.

A detailed analysis of absorption spectra of  $DMAMe_{1-x}Cr_xS$  crystals (Me = Al, Ga) allowed to specify the energy diagram of  $Cr^{3+}$  ions in the octahedral coordination and to calculate the parameters of the crystalline 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S crystals are very similar by sizes (metal-distance distances) and even by a similar character of distortion. This conclusion is confirmed by the 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 data of Raman spectroscopy, it is concluded that the phase transition into the ferroelectric phase 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, luminescence, optical spectroscopy, spontaneous polarization, protonic conductivity.

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kapustianyk V. Influence of Isomorphous Substitution of Metal Ion on the Low Frequency Dielectric Dispersion in  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  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  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  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  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (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<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Al<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O / H.A. 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<sup>3+</sup> в околі сегнетоелектричного фазового переходу // Тези доп. на міжнародній 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  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (Me = Al, Ga) Ferroelectrics. // PFSS-VI, Abstracts of 6th Internetional 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<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Al<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O // Тези доп. на міжнародній 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  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  // Abstracts of IX International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICPYS LTP-2018), 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  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  Ferroelectrics // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18 - 20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine, P.1-11.

11. Loboda N. Influence of Isomorphic Substitution of Metal Ion on Phase Transition and Dielectric Dispersion in DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S Crystals / Loboda N., KapustianykV., Eliyashevskyy Yu., Czapla Z. // Тези доп. на V всеукраїнській науковопрактичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 25-26 жовтня 2018 року, Луцьк, Україна, C. 33-36.

### **3MICT**

### вступ

12

РОЗДІЛ 1	
СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ DMAMe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S	
(Me = Al, Ga) (x =0; 0,065; 0,2). ОПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ	
КОМПЛЕКСІВ ІОНІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У КРИСТАЛАХ	26
	•
1.1. Кристалічна структура і фізичні властивості кристалів DMAGaS	26
1.1.1. Кристалічна структура DMAGaS	26
1.1.2. Фізичні властивості і природа фазових переходів у кристалах	
DMAGaS	26
1.2. Кристалічна структура та фізичні властивості кристалів DMAAlS	28
1.2.1. Кристалічна структура DMAAlS	28
1.2.2. Природа фазових переходів і фізичні властивості кристалів DMAAlS	29
1.2.3. Внесок доменної динаміки в діелектричну дисперсію	
кристалів DMAAlS	31
1.3. Вплив домішки Cr <sup>3+</sup> на електрофізичні властивості	
кристалів DMAAIS	33
14 Спектри поглинання тверлих розчинів DMAAloos CrooseS	36
1.4.1 Vonorguiŭui giornovu i giornovu Touofo Curouo	26
	50
1.4.2. Аналіз спектрів поглинання твердих розчинів	20
$DMAAI_{0,935}Cr_{0,065}S$	38
1.5. Вивчення особливостей структури твердих розчинів	
DMAAl <sub>0,935</sub> Cr <sub>0,065</sub> S методом КРС	41
1.6. Мультифероїки. Магнітоелектричні взаємодії у фероїках	43
1 6 1 Застосування мультифероїків у функціональній електроніці	
Перспективні мультиферсіки з апкіламін катіоном	13
1.6.2. Моријтоонактрициј возокодіј и иристодок ТЕАССВ 2	+J 15
1.0.2. магнітоелектричні взаємодії у кристалах ТЕАССВ-3	43

Висновки до розділу 1	47
РОЗДІЛ 2	
МЕТОДИКА ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ І ДОСЛІДЖЕННЯ	
ЇХНІХ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	48
2.1. Вирощування кристалів і підготовка зразків	48
2.2. Методики дослідження діелектричної дисперсії, спонтанної	
поляризації, теплового розширення і магнітної сприйнятливості	49
2.3. Методики дослідження морфології поверхні і кількісного зондового	
мікроаналізу зразків з використанням растрового електронного	
мікроскопа	50
2.4 Метоли атомно-силової мікроскопії	52
2.5. Метолика дослідження температурної еволюції спектрів	
поглинання	54
2.6. Методика дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла	57
РОЗДІЛ З	
ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ ІОНА МЕТАЛУ НА	
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ DMAMe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S.	
ДОМЕННА СТРУКТУРА, МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ І	
МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНА ВЗАЄМОДІЯ В КРИСТАЛІ З Me=Al	59
3.1. Особливості доменної структури і процесу формування нано- і	
мікрокристалів на поверхні монокристалів	
$NH_2(CH_3)_2Al_{0,8}Cr_{0,2}(SO_4)_2 \times 6H_2O$	59
3.2. Порівняльне дослідження сегнетоелектричних властивостей	
кристалів DMAMe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S (Me = Al, Ga)	67
3.3. Спонтанна поляризація і магнітоелектрична взаємодія у	
парамагнітній фазі кристалів NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O	74
Висновки до розділу 3	82

### РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ ІОНА МЕТАЛУ НА	
низькочастотну діелектричну дисперсію і	
ПРОВІДНІСТЬ КРИСТАЛІВ DMAAl <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S	85
4.1. Низькочастотна діелектрична дисперсія у кристалах DMAAl <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S	85
4.2. Аналіз доменної динаміки. Модель Курамото	91
4.3. Протонна провідність у кристалах DMAAl <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S	98
Висновки до розділу 4	101
РОЗДІЛ 5	
ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНИХ	
ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ DMAMe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S (Me=Al, Ga)	103
5.1. Порівняльний аналіз спектрів поглинання кристалів DMAMe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S	
(Me = Al, Ga)	103
5.2 Інтерпретація спектрів поглинання кристалів DMAMe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S (Me=Al,	
Ga) на основі теорії кристалічного поля з врахуванням електрон-	
електронного відштовхування	107
5.3. Спектри KPC кристалів DMAAlS, DMAAl <sub>0,8</sub> $Cr_{0,2}S$ ,	
$DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$	113
Висновки до розділу 5	118
ВИСНОВКИ	120
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	123
Додаток А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та	
відомості про апробацію результатів дисертації	135

### ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

$\Phi\Pi$	<ul> <li>– фазовий перехід;</li> </ul>
Селаст	– сегнетоеластична;
CE	– сегнетоелектрична;
НК	– нанокристал;
ME	– магнітоелектрична;
DMA	– диметиламоній;
РКР	– резонансне комбінаційне розсіювання;
КРС	– комбінаційне розсіювання світла;
ІЧ	– інфрачервоний;
КР	<ul> <li>комбінаційне розсіювання;</li> </ul>

### Скорочені позначення хімічних формул кристалів

DMAAIS	$- \mathrm{NH}_2(\mathrm{CH}_3)_2\mathrm{Al}(\mathrm{SO}_4)_2 \times 6\mathrm{H}_2\mathrm{O};$
DMAAl <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S	$- NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O;$
DMAGa <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> S	$- NH_2(CH_3)_2Ga_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$
TEACCB	<ul> <li>– твердий розчин (N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>;</li> </ul>
TEACCB-3	$-(N(C_2H_5)_4)_2CoClBr_3;$
DEACC	$-(NH_2(C_2H_5)_2)_2CuCl_4;$

### Вступ

<u>Актуальність теми.</u> Актуальність цієї роботи полягає у тому, що фероїки широко використовуються у пристроях функціональної електроніки. Це також стосується оптоелектроніки, лазерної техніки та голографії, які останнім часом активно розвиваються.

До класу кристалічних фероїків належать кристали, які зазнають фазових переходів зі зміною точкової групи симетрії. Сьогодні фероїки 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 i дефлекторів, частотних перетворювачів у лазерних пристроях, для перетворення інфрачервоного випромінювання у видиме без застосування кріогенної техніки, в оптичних Найбільш перспективним параметричних генераторах. € застосування фоторефрактивних фероїків для запису голограм високої якості. 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 пов'язаним різноманітним структурним перетворенням, динамікою 3 органічних катіонів і неорганічних аніонів. Доволі часто ці кристали володіють сегнетоеластичними (СЕласт) і сегнетоелектричними (CE) фазами. B 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.

Можливості технічного застосування розглянутих кристалів, вирощених з водних розчинів, іноді обмежується їхньою гігроскопічністю, крихкістю та руйнуванням при нагріванні до високих температур. Однак, було показано, що впровадження нанокристалів фероїків у полімерну матрицю може відкрити нові перспективи щодо їхнього практичного застосування V широкому температурному діапазоні [1, 2]. Такий підхід заслуговує особливої уваги, оскільки відомим застосування подібних композитів основі € на нанокристалів напівпровідникових, оксидних і діелектричних (HK) ЯК матеріалів пристроїв нелінійної для фотокерованих оптики та фоторефрактивних пристроїв, таких як оптично керовані модулятори, Qвимикачі, дефлектори тощо [3, 4]. Як виявилось, окрім перелічених, такі композити можуть володіти й іншими цікавими властивостями. Насамперед це стосується квантових розмірних ефектів, які можуть бути притаманними наноструктурованим фероїкам.

Доволі перспективним є вивчення кристалів, які містять у своїй структурі, комплекси іонів перехідних металів. Вони можуть слугувати ефективними зондами при вивченні особливостей структури і фізичних властивостей та впливу на них зовнішніх факторів із застосуванням спектроскопічних методів.

Неабияке прикладне і фундаментальне значення має розвиток нового напряму у фізиці фероїків – розроблення технологій отримання і вивчення властивостей мультифероїків [5]. Такі матеріали можуть виявитися особливо привабливими для створення енергоефективних комп'ютерних пристроїв пам'яті, принцип дії яких ґрунтується на магнітоелектричному ефекті, і ефективних сенсорів для надточних вимірювань електричних та магнітних полів [5].

Тому вивчення потенційних мультифероїків, до яких можна віднести тверді розчини  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, де Me=Al, Ga), і

магнітоелектричних взаємодій у цих матеріалах безумовно можна віднести до актуальних і ключових задач сучасної науки.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Ця робота виконана у лабораторіях кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету та Науковотехнічного 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.

<u>Мета роботи</u> полягала у цілеспрямованій модифікації структури, електрофізичних, магнітних і оптико-спектральних властивостей кристалів DMAMeS (де Me=Al, Ga) шляхом ізоморфного заміщення іонів Ме 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (де Me=Al, Ga).

2. Вивчення процесу формування нано- і мікрокристалів на поверхні монокристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S.

3. Дослідження низькочастотної діелектричної дисперсії та природи електричної провідності в кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S.

4. Вивчення структури та енергетичної діаграми електронних переходів у кристалах DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S 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<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>S.

<u>Об'єктами дослідження</u> є кристали  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (Me=Al, Ga).

<u>Предмет дослідження</u> – особливості доменної структури, природа електричної провідності, діелектрична дисперсія, магнітоелектричні взаємодії, магнітні та оптико-спектральні властивості кристалів  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (Me= Al, Ga).

<u>Наукова новизна отриманих результатів.</u> Основні результати цієї роботи є оригінальними. Зокрема, вперше:

1. Пояснено формування специфічної структури нано- і мікрокристалів на поверхні монокристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S.

2. Виявлено залежність ступеня ізоморфного заміщення іона металу в кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S від знаку механічного напруження у сегнетоеластичних доменах.

3. Спостерігався магнітоелектричний ефект у парамагнітній фазі кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, 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 DMAAIS, 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S.

#### Практичне значення одержаних результатів.

Отримано кристали мультифероїків DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, застосування яких відкриває нові можливості для створення енергоефективної пам'яті, принцип дії якої грунтується на магнітоелектричному ефекті. Водночас такі матеріали можна застосувати як основу ефективного сенсора для надточних вимірювань магнітних полів.

З практичної точки зору важливо, що часткова ізоморфне заміщення іона металу може бути використане для підвищення величини спонтанної поляризації в кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S.

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 типах діелектриків, зокрема, у кристалічних фероїках.

Результати досліджень використовуються 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».

<u>Особистий внесок.</u> 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  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (Me= Al, Ga). У співпраці з наук. сп. Кундисом Б. проведені дослідження магнітоелектричних взаємодій у кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S.

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 [78] – у підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;

- для статті [83] – у підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту за участю співавторів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів;

- для статті [87] – у підготовці зразків до експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результаті, участі у написанні статті.

- для статті [90] – у підготовці зразків до експерименту, участі у проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;

- для статті [97] – у підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.

<u>Апробація результатів дисертації.</u> 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 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 – V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (Uzhhorod, Ukraine - 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 у «Journal of Physical Studies».

<u>Структура та об'єм роботи.</u> Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел.

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, наноструктур і легування домішками.

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, атомносилової і растрової електронної мікроскопії. Показано, що досліджувані кристали переважно виростають у полідоменному стані. У цьому випадку за даними енергодисперсійного аналізу сусідні домени характеризуються різним вмістом хрому – відповідно 17,6 % і 20 %. Показано, що термодинамічні умови росту істотно залежать від знаку механічних напружень, що дозволяє впливати на розподіл хрому по об'єму зразка.

Крім цього досліджувались особливості формування специфічної структури нано- і мікрокристалів на поверхні монокристала. Встановлено, що за умови відносно високої вологості атмосферного повітря на поверхні з'являються нанокристали у формі здеформованих гексагонів, як в подальшому виростають до розмірів порядку десятків мікронів протягом 72 год. Запропонована модель, яка описує природу і динаміку цього процесу.

Наступна частина розділу присвячена дослідженню сегнетоелектричних властивостей кристалів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S. Зокрема, показано, що ізоморфне заміщення іона алюмінію хромом помітно змінює температуру фазового переходу в DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S. Ці зміни пояснюються в рамках моделі, яка враховує те, що іони хрому генерують виникнення локальних деформацій гратки, які через п'єзоелектричний ефект впливають на величину сегнетоелектричної поляризації і температуру фазового переходу.

Описаний вплив заміщення іона металу на магнітні і магнітоелектричні властивості парамагнітного сегнетоелектрика NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O. Продемонстровано, що таким шляхом можна індукувати і навіть змінювати знак магнітоелектричної (ME) взаємодії в парамагнітному CE. Обидва досліджувані зразки з x = 0,065 і x = 0,2 стають парамагнітними на відміну від вихідної діамагнітної сполуки. Магнітне поле, прикладене вздовж полярної осі, підвищує спонтанну поляризацію для зразка з x = 0,065 і зміщує  $T_c$  до вищих значень, тоді як зворотний ефект спостерігається для x = 0,2. Коефіцієнт МЕ взаємодії, отриманий для кристала з вмістом Cr x = 0,2, виявився одним з найвищих, відомих на сьогодні. Виявлена зміна знаку  $\alpha_{ME}$  за малої зміни концентрації Cr відкриває шлях для інженерії МЕ взаємодії.

Четвертий розділ присвячений вивченню впливу ізоморфного заміщення іонів металів на діелектричну дисперсію, викликану рухом доменних стінок у кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x=0, 0,065, 0,2). Показано, що така заміна істотно впливає на параметри діелектричної дисперсії.

В результаті проведених досліджень у кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S виявлено механізми діелектричної дисперсії дві характерні фундаментальної сегнетоелектричної i дисперсії, зумовленої стінок. рухом доменних Запропоновано модель, яка пояснює нетривіальну залежність параметрів діелектричної дисперсії, спричиненої рухом доменних стінок, від концентрації хрому.

Показано, що кристали DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S мають значну протонну провідність. На основі отриманих даних зроблено 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me = Al, Ga) методами абсорбційної спектроскопії і комбінаційного розсіювання світла.

На основі спектроскопічних даних запропоновано енергетичну діаграму та визначені параметри кристалічного поля, що відповідають вище згаданим комплексам.

Встановлено, що комплекси  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  в усіх досліджуваних кристалах мають помітно спотворену октаедричну форму. На основі аналізу параметрів, що описують кристалічне поле, а також електронно-електронне

відштовхування, зроблено висновок про те, що октаедри  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  в розглянутих кристалах DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S характеризуються дуже близькими розмірами (відстанями метал-ліганд) і навіть подібним характером спотворень. Такий висновок підтверджується дослідженням спектрів комбінаційного розсіювання. Відповідно до проведеного аналізу симетрії встановлено, що усі метал-гідратні комплекси в досліджених твердих розчинах та у вихідних кристалах мають центр інверсії при кімнатній температурі.

Показано, що зміна параметрів абсорбційних спектрів в точці Кюрі  $T_c$  свідчить про істотну деформацію комплексу  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  при фазовому переході і навіть відхилення його симетрії від центросиметричної при переході в сегнетоелектричну фазу.

### РОЗДІЛ 1

### СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga) (*x*=0; 0,065; 0,2). ОПТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ КОМПЛЕКСІВ ІОНІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У КРИСТАЛАХ

1.1. Кристалічна структура і фізичні властивості кристалів DMAGaS

### 1.1.1. Кристалічна структура DMAGaS

Кристали NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ga(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O (DMAGaS) при кімнатній температурі відносяться до просторової групи *P112*<sub>1</sub>/*n* і володіють такими параметрами кристалічної гратки: a = 6,373(1) Å, b = 10,726(2) Å, c = 11,367(2)Å,  $\beta = 100,86(3)^0$ , Z = 2 [6]. Вони ізоструктурні з DMAAIS і характеризуються наявністю сегнетоеластичної доменної структури у вигляді смуг, що мають симетричне погасання в поляризаційному мікроскопі при кімнатній температурі [6]. Домени спостерігаються на *z*-зрізі кристала.

### 1.1.2. Фізичні властивості і природа фазових переходів у кристалах DMAGaS

За даними [7] кристали диметиламонійгалійсульфату гексагідрату переходять в СЕ фазу при температурі 133 К в режимі охолодження. Нижня межа СЕ фази для цих кристалів становить 113 К. СЕ фаза обмежується двома ФП І роду (рис. 1.1). При цьому спонтанна поляризація виникає вздовж кристалофізичної осі *X*, яка не збігається з кристалографічною віссю *a* (кут між ними становить 15°). На основі даних щодо температурної поведінки діелектричної проникності і за величиною спонтанної поляризації зроблено висновок про власний характер переходу у СЕ фазу. Наявність ФП при

 $T_{c1}^{ox}$ =133 К і  $T_{c2}^{ox}$ =113 К підтверджуються також аномальною поведінкою піроелектричного коефіцієнта. Нижче  $T_{c2}$  кристал є антисегнетоелектриком [7].

ACE 
$$\xrightarrow{T_{c2}^{H}=119 \text{ K}}$$
 CE  $\xrightarrow{T_{c1}^{H}=136 \text{ K}}$  CE hac  
ACE  $\xleftarrow{T_{c2}^{ox}=113 \text{ K}}$  CE  $\xleftarrow{T_{c1}^{ox}=133 \text{ K}}$  CE hac

Рис. 1.1. Послідовність ФП у DMAGaS в режимі нагрівання і охолодження

У роботі [8, 9] проводились дослідження температурних залежностей оптичного двозаломлення для X-зрізу кристалів DMAGaS, перпендикулярного до сегнетоелектричної осі. На цій залежності виявлено стрибки при  $T_{cl}^{n}=136$  К і  $T_{c2}^{n}=119$  К, що обмежують СЕ фазу. Порівняння температур ФП, отриманих в режимі нагрівання, з даними діелектричних вимірювань, здійснених в режимі охолодження, засвідчує наявність істотного температурного гістерезису для обох переходів. У високотемпературній сегнетоеластичній фазі спонтанна деформація у DMAGaS практично не змінюється з температурою. При цьому величина кута розвороту індикатрис сусідніх доменів, що спостерігаються на *с*зрізі кристалів, слабо залежить від температури в області 136÷280 К і незначно зростає при наближенні до  $T_{cl}$  практично за лінійним законом [6].

У роботі [7] були уточнені температури ФП, що обмежують СЕ фазу, і показано, що поведінка краю власного поглинання в усіх фазах досліджуваних кристалів описується емпіричним правилом Урбаха.

Для визначення природи низькотемпературних ФП у кристалах DMAGaS проаналізовано дані рентгеноструктурного було детально дослідження кристалів DMAMeS (Me=Al, Ga) [6]. Встановлено, що саме впорядкування груп DMA відповідає за усі ФП, тоді як інші структурні зміни можна розглядати як супутні явища. Група NH<sub>2</sub> катіона DMA може займати чотири рівноважні позиції, які пов'язані попарно операцією інверсії, та утворюють дещо здеформований хрест. В усіх фазах іонні групи належать до двох різних підграток (елементарна комірка складається двох трансляційно 3 нееквівалентних груп).

У роботі [10] досліджували спектри люмінесценції кристалів DMAAlS і DMAGaS, легованих іонами  $Cr^{3+}$ , при температурі 5 К. У спектрі DMAGaS виявили чітко розділені дві смуги при 14117 см<sup>-1</sup> і 14176 см<sup>-1</sup>, тоді як для DMAAlS тільки одну смугу – при 14205 см<sup>-1</sup>. Ці смуги віднесли до переходів зі стану <sup>2</sup>*E*, розщепленого в кристалічному полі з симетрією, нижчою за *O<sub>h</sub>*.

### 1.2. Кристалічна структура та фізичні властивості кристалів DMAAIS

### 1.2.1. Кристалічна структура DMAAIS

Сегнетоелектричні кристали диметиламонійалюмінійсульфату гексагідрату  $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (DMAAlS) мають при кімнатній температурі просторову групу *P112*<sub>1</sub>/*n* та параметри кристалічної ґратки: a = 6,408(1) Å, b = 10,752(1) Å, c = 11,134(2) Å,  $\beta = 100,44(1)^0$ , Z = 2 [6]. Атоми алюмінію у структурі кристала розташовані в центрі симетрії і оточені октаедром з молекул води. В розупорядкованих катіонах диметиламонію [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> атоми N зміщені щодо центра симетрії. Іони сульфату є досить симетричними. При цьому атоми кисню беруть участь у формуванні 6-ти сильних водневих зв'язків О...Н-О з молекулами води, що входять у склад комплексного катіона  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ . Один з атомів кисню іона сульфату утворює дещо слабший водневий зв'язок з диметиламонієм [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, зв'язуючи один з атомів водню. Водночас другий атом водню не бере участь у формуванні сітки Н-зв'язків.

Кристали DMAAlS, зазвичай, виростають монодоменними. При їхньому стиску вздовж [3 10] спостерігали сегнетоеластичні домени, які зникають при стиску вздовж осі [3 1 0] [6]. В DMAAlS також спостерігалися петлі механічного гістерезису прямокутної форми. Коерцитивне поле становить 5×10<sup>5</sup> Па. Спонтанна деформація, визначена в динамічному режимі з петлі гістерезису, становить 0,05, тобто менша від статичної величини 0,1, імовірно через нецілковите перемикання.

### 1.2.2. Природа фазових переходів і фізичні властивості кристалів DMAAIS

На основі рентгеноструктурних даних [8, 9] встановлено, що кристали DMAAIS володіють сегнетоеластичною і сегнетоелектричною фазами при температурі, відповідно вищій і нижчій від  $T_{cl}$ =152 К (рис.1.2). З даних дослідження спектрів КРС кристалів DMAAIS відомо, що сегнетоелектричний ФП зумовлений процесом впорядкування сульфатної і диметиламонієвої груп [11]. Також було виявлено аномалії діелектричних і електрооптичних параметрів [12] при температурах  $T_{c2}$ =110,5 К і  $T_1$ =75 К. Аномалію при  $T_1$  було віднесено до переходу в антисегнетоелектричної і антисегнетоелектричної і антисегнетоелектричної і антисегнетоелектричної фаз.

## ACE $\xrightarrow{T\approx75K}$ ACE i CE $\xrightarrow{T\approx110K}$ CE $\xrightarrow{T\approx152K}$ CE $\xrightarrow{}$ CE $\xrightarrow{}$ CE $\xrightarrow{}$

Рис. 1.2. Послідовність фазових переходів в кристалі DMAAlS

Ці кристали також володіють цікавими механічними властивостями. Зокрема, для DMAAIS характерні дуже висока пластичність та наявність яскраво виражених площин ковзання.

Структурні дослідження кристалів DMAAIS [8, 9, 13] виявили, що впорядкування груп DMA, розміщених в порожнинах гратки, відповідає за усі фазові переходи, тоді як інші структурні зміни можуть розглядатися як супутні явища. Група NH<sub>2</sub> катіона DMA може займати чотири рівноважні позиції [12], що пов'язані попарно операцією інверсії і утворюють дещо здеформований хрест. В усіх фазах іони групи належать до двох різних підграток (елементарна комірка складається з двох трансляційно нееквівалентних груп). При *T<sub>cl</sub>*=152 К кристал зазнає фазового переходу, при якому відбувається переорієнтація катіонів диметиламонію, внаслідок цілковито чого структура стає впорядкованою і з'являється макроскопічна поляризація [14].

У роботі [15] встановили, що температурні залежності дійсної і уявної частин діелектричної проникності кристалів DMAAlS при  $T_{cl}$ =152 К виявляють чіткі піки, притаманні власним сегнетоелектричним ФП. Проте, починаючи з частоти f = 1 МГц при  $T_{cl}$  температурна залежність  $\varepsilon'$  починає проявляти різкий мінімум (рис. 1.3), який розширюється і поглиблюється зі зростанням частоти [6]. Одночасно обидва плеча на температурній залежності  $\varepsilon'$  віддаляються від точки ФП. Уявна частина діелектричної проникності, навпаки, виявляє максимум при  $T_{cl}$ . Таку поведінку діелектричних параметрів, характерну для сегнетоелектричного сповільнення процесу релаксації диполів, або іншими словами, до критичного сповільнення флуктуацій параметра порядку.



Рис. 1.3. Температурні залежності є' і є'' для DMAAlS, виміряні при високих частотах (1 – 10 МГц) вздовж сегнетоелектричної осі *X* 

На основі аналізу діаграм Коула-Коула було виявлено, що кристалам DMAAIS притаманна унікальна властивість – перекривання області фундаментальної сегнетоелектричної дисперсії з дисперсією, зумовленою динамікою доменних стінок [15]. В основі такої динаміки лежить реверсивність диполів у вимірювальному змінному полі, в результаті якої доменні стінки можуть рухатися. Вперше таке явище було досить детально описано на прикладі кристалів KDP [16].

### 1.2.3. Внесок доменної динаміки в діелектричну дисперсію кристалів DMAAIS

сегнетоелектриках природа діелектричної дисперсії визначалася В певними фізичними процесами, які одночасно впливали і на вигляд діаграм Коула-Коула. Основними з них є фундаментальна сегнетоелектрична дисперсія і дисперсія, зумовлена рухом доменних стінок. Остання викликає велике зацікавлення. Така дисперсія спостерігається звичайно за низьких частот електричного поля (<1 МГц). Прикладом можуть слугувати частотні залежності є і є для кристала DMAAlS в області низьких частот (рис. 1.4) [15]. Зі зниженням частоти вимірювального поля спостерігалося все більше відхилення поведінки є і від закону Кюрі-Вейса. На температурній залежності є з'являється характерне плато, яке переходить в досить різкий спад за нижчих температур. На температурній залежності є " спостерігалися чіткі куполоподібні максимуми за температур, що відповідають областям найрізкішого спаду є [15].



Рис. 1.4. Температурні залежності:  $a - \varepsilon$ ;  $\delta - \varepsilon$  для кристала DMAAlS

Як і в дебаївській дисперсії, максимуми зсуваються до нижчих температур з пониженням частоти. Однак, на відміну від релаксації Дебая, їхня інтенсивність змінюється. Це означає, що диполі взаємодіють між собою і розподіл часу релаксації залежить від температури. Цей тип дисперсії спостерігається нижче від  $T_c$ , що дозволяє пов'язати його з доменами. Такий ефект зумовлений реверсивністю диполів, що знаходяться в межах доменної

стінки, під впливом змінного електричного поля. В результаті доменні стінки можуть рухатися, а реорієнтація диполів, що знаходяться в їхніх межах, приводить до збільшення діелектричної сприйнятливості. При цьому взаємодія диполів може приводити до виникнення навколо доменних стінок кластерів досить значних розмірів, динаміка яких в результаті характеризуються досить великим часом релаксації. Тому відповідна діелектрична дисперсія спостерігається при порівняно низьких частотах. Однак при охолодженні з досягненням характериної температури  $T_f$  наступає явище заморожування руху доменних стінок, стінки втрачають рухомість, що приводить до різкого зменшення *ε*' [15].



Рис. 1.5. Діаграми Коула-Коула для DMAAlS: а – в параелектричній; б – сегнетоелектричній фазах

Зважаючи на істотну взаємодію між окремими диполями для опису частотної залежності є'(ω) недостатньою є модель Дебая і доцільно скористатися моделлю Курамото (див. 4 розділ).

Зважаючи на те, що фундаментальна і доменна дисперсія спостерігаються в різних частотних областях, відповідні процеси можна спостерігати одночасно на діаграмах Коула-Коула. (див. рис.1.5). Півколо в частотній області I спостерігається як вище, так і нижче від  $T_c$ , і відноситься до фундаментальної сегнетоелектричної дисперсії. Півколо II відноситься до доменної релаксації і, природно, спостерігається тільки в СЕ фазі. Центри обох типів півкіл розташовані нижче від осі абсцис, що свідчить про істотну взаємодію диполів [15]. Характерною ознакою релаксаційного процесу, пов'язаного з динамікою доменних стінок, є його зникнення під впливом прикладеного постійного електричного поля. Це поле монодоменізує зразок і відповідна діелектрична дисперсія зникає (для DMAAIS – при *E*>5 кB/см). На діаграмі Коула-Коула повинно зникнути півколо II.

# 1.3. Вплив домішки Cr<sup>3+</sup> на електрофізичні властивості кристалів DMAAlS

Кристали DMAAlS, які володіють цілою низкою цікавих властивостей і завдяки цьому дуже активно досліджуються науковцями, можна розглядати як модельні об'єкти фізики фероїків. Цілеспрямовано введена у структуру прозорих у видимій області кристалів DMAAlS домішка Cr<sup>3+</sup> (6,5 %) дала змогу ефективно вивчати структурні зміни в кристалі при фазових переходах і під дією різних зовнішніх впливів із застосуванням спектральних методів.

Діелектричні дослідження кристалів DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S виявили аномалії на температурних залежностях діелектричної проникності  $\varepsilon_a'$  (рис.1.6 а) і тангенса діелектричних втрат  $tg\delta_a$  (рис. 1. 6 б) при  $T_{cl} = 154,6$  К, характерні для власних сегнетоелектричних переходів. Порівняно з вихідними кристалами DMAAIS температура ФП  $T_{cl}$  зміщується в бік вищих температур на 2,6 К [17] (див. вставку до рис. 1.6), що зумовлено частковим заміщенням атомів Al на атоми Cr. Цікаво зазначити, що, починаючи з f = 1 МГц, температурна залежність  $\varepsilon_a'$  в точці ФП  $T_{cl}$  починає проявляти різкий мінімум, замість характерного для сегнетоелектриків чіткого піка, який спостерігається при нижчих частотах (рис. 1.6) [18].

Залежність  $tg\delta_a$  при  $T_{c1}$  також виявляє аномальну поведінку, характерну для сегнетоелектричних фазових переходів типу впорядкування. Її можна віднести до критичного сповільнення процесу релаксації диполів, або іншими словами, – до критичного сповільнення флуктуацій параметра порядку [15,18]. Це явище прямо пов'язане із збільшенням часу релаксації *т* в околі фазового переходу відповідно до рівняння [15, 18]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{T - \theta}{\tau_0},\tag{1.1}$$

де *θ* – температура Кюрі-Вейса, а *т*<sub>0</sub> – температурний параметр часу релаксації.



Рис. 1.6. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності  $\varepsilon_a'(a)$  та тангенса діелектричних втрат  $tg\delta_a$  (б) кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S отримані вздовж сегнетоелектричного напряму X для різних частот. На вставці – порівняння температурних залежностей  $\varepsilon'(a)$  для чистих та легованих кристалів

Рівняння дисперсії  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$  в цьому випадку можна отримати з рівняння Дебая [19]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} + \varepsilon_\infty, \qquad (1.2)$$

беручи до уваги, що  $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} = \frac{C}{(T - \theta)}$  і співвідношення (1.1), отримуємо:

$$\varepsilon^*(\omega,T) = \frac{C}{T - \theta + i\omega\tau_0} + \varepsilon_{\infty}, \qquad (1.3)$$

де  $\varepsilon_{\infty}$  і  $\varepsilon_0$  позначають високочастотну граничну та статичну діелектричні проникності відповідно.

Згідно з (1.3) максимум є́ в області дисперсії спостерігається при температурі:

$$T_{\max} = \theta \pm \omega \tau_0, \qquad (1.4)$$

З експериментальних результатів було отримано  $\theta = 154,6$  К як для сегнетоелектричної, так і для вихідної фаз, що свідчить про те, що цей ФП є другого роду. Використовуючи залежність положення максимуму  $\varepsilon'$  від частоти та рівність (1.4), можна обчислити  $\tau_0^{\pm}$  для параелектричної (+) та сегнетоелектричної (-) фаз відповідно:

$$\tau_0 = \pm \frac{T_{\max} - \theta}{\omega}, \qquad (1.5)$$

Отримані значення  $\tau_0^+ = 3,15 \times 10^{-7} \text{ c} \times \text{K}$  і д  $\tau_0^- = 7,96 \times 10^{-8} \text{ c}$  К є дещо більшими, ніж у випадку чистого кристалу DMAAlS [15] ( $\tau_0^+ = 2,49 \times 10^{-7} \text{ c} \times \text{K}$  і  $\tau_0^- = 6,01 \times 10^{-8} \text{ c} \times \text{K}$  відповідно). Отже, було зроблено висновок, що легування хромом приводить до формування більш масивних дипольних кластерів в околі сегнетоелектричного фазового переходу. Очевидно, що домішки хрому можуть слугувати зародками при утворенні таких кластерів. Саме цей фактор доцільно вважати основним у виявленому зміщенні температури ФП у порівнянні з вихідними кристалами DMAAlS[18].

Зростання діелектричних втрат при вищих температурах є характерним для фероїків з алкіламонієвим катіоном з водневими зв'язками. Таким матеріалам притаманна помітна протонна провідність, що реалізується через так званий механізм Ґроттхуса. В цьому випадку відбувається перестрибування протонів між різними водневими зв'язками з одночасною переорієнтацією молекули [20]. У випадку кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S в протонній провідності можуть брати участь як молекули води, так і диметиламонію. Їхня переорієнтація спричиняє характерну дисперсію.

### 1.4. Спектри поглинання твердих розчинів DMAAl<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S

Для аналізу спектрів поглинання і люмінесценції кристалів з хромофорними групами, таких як DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, доцільно використовувати підходи теорії кристалічного поля з врахуванням електрон-електронного відштовхування.

### 1.4.1. Кореляційні діаграми і діаграми Танабе-Сугано

Застосування теорії кристалічного поля до систем з різною геометрією комплексів дає можливість на основі простих теоретико-групових міркувань будувати діаграми розщеплення *d*-орбіталей, які можна використовувати для передбачення електронного спектру іона перехідного металу в певному оточенні [21]. Так, у правильному октаедричному комплексі (точкова група  $O_h$ ) осі x, y i z – еквівалентні. Отже орбіталі  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{xy}$ , розташовані між координатними осями, є виродженими, і утворюють базис тримірного незвідного представлення точкової групи  $O_h - t_{2g}$ . Орбіталі  $d_{x^2-y^2}$  і  $d_{z^2}$ розташовані вздовж осей х, у, г. Оскільки всі осі еквівалентні, ці орбіталі також є виродженими і утворюють базис двомірного незвідного представлення  $e_{g}$ . Ці два набори орбіталей ( $t_{2g}$  і  $e_g$ ) є нееквівалентними, оскільки перші розташовані між осями, а другі – вздовж них. У електронів, що займають орбіталі е<sub>д</sub>, максимуми густини заряду напрямлені вздовж зв'язків. Тому орбіталі е дестабілізуються сильніше, ніж орбіталі t<sub>2g</sub>, і за енергією розташовані вище. Цей результат, отриманий із застосуванням лише міркувань симетрії, точно збігається з якісними аналітичними формулами теорії кристалічного поля.

На рис. 1.7 показано схему розщеплення енергетичних рівнів dелектронів у октаедричному полі. Величина енергії розщеплення  $\Delta$  залежить від природи лігандів і конфігурації комплексу. Значення  $\Delta$  можна розрахувати теоретично за допомогою методів квантової механіки, а також отримати експериментально зі спектрів поглинання комплексних сполук.
Для розгляду енергетичного розщеплення іонів з конфігурацією  $d^n$  (n>2) слід розглядати як електрон-електронну взаємодію, так і взаємодію електрон – ліганд (слабке і сильне поле) [21]. Кореляційні діаграми можна побудувати для усіх конфігурацій  $d^n$ , але вони будуть надто грубими для практичного використання.



Рис. 1.7. Схема розщеплення енергетичних рівнів *d*-електронів в октаедричному полі

Танабе і Сугано запропонували альтернативний метод зображення основних і збуджених станів конфігурацій  $d^n$  [21], для побудови яких використовувались повні рівняння, які включають конфігураційну взаємодію між станами однакової симетрії. Діаграми наведені у вигляді залежності E/B (E – енергія стану, B – параметр Рака) від Dq/B (Dq – параметр кристалічного поля). Основний стан зображений горизонтальною віссю таким чином, що довжина вертикальної лінії до збудженого стану є прямою мірою енергії переходу в одиницях Dq і B. Шляхом порівняння експериментальних спектрів з такими діаграмами, можна визначити значення Dq і B. Така діаграма є зручною для швидкого знаходження можливих переходів, які очікуються в певній області спектру октаедричного комплексу, а для конкретних значень величин Dq і B можна швидко оцінити енергії дозволених і заборонених переходів.

## 1.4.2. Спектри поглинання твердих розчинів DMAAl<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S

Спектри поглинання у твердих розчинах DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S у видимій області, отримані при кімнатній температурі (параелектрична фаза), наведені на рис. 1.8. Вони складаються з порівняно широких асиметричних смуг, які, застосовуючи методику [22], розбивали на елементарні гаусівські контури. Низька інтенсивність більшості смуг є результатом як низького вмісту хрому, так і невиконання правил відбору.

Для опису спектрів поглинання потрібно застосувати теорію кристалічного поля і діаграму Танабе-Сугано. На діаграмі Танабе-Сугано для  $d^3$  іонів в октаедричному оточенні при певних значеннях параметра кристалічного поля Dq, (точніше Dq/B, де B – параметр Рака) існують точки перетину термів  ${}^4T_{2g}({}^4F)$ ,  ${}^4T_{1g}({}^4F)$  з термами  ${}^2E_g({}^2G)$ ,  ${}^2T_{1g}({}^2G)$  і  ${}^2T_{2g}({}^2G)$ . Електронні переходи з основного стану на останні дублетні терми заборонені за спіном. Результати ідентифікації смуг поглинання, виконаної на підставі аналізу обох діаграм, подано в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

## Ідентифікація смуг поглинання (люмінесценції\* – див. п. 1.5) у видимій і ультрафіолетовій ділянці спектру для кристала DMAAl<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S

Позначення смуг	Електронний перехід		$\tilde{\nu}$ , cm <sup>-1</sup> ( <i>E</i> , eB)	
A	${}^{2}E_{g}({}^{2}G) \rightarrow {}^{4}A_{2g}({}^{4}F) *$		13260 (1,65)	
В			14005 (1,74)	
з ${}^{4}A_{2g}({}^{4}F)$ на:				
1	$^{2}T_{lg}(^{2}G)$		15725 (1,95)	
2		$^{a}E_{g}$	16890 (2,10)	
3	${}^{4}T_{2}$ ( ${}^{4}F$ )		17985 (2,23)	
4	- 2g ( - )	$B_{Ig}$	19840 (2,46)	
5		${}^{b}E_{g}$	22935 (2,85)	
6	${}^{4}T_{1g}({}^{4}F)$		23310 (2,89)	
7		$A_{2g}$	25445 (3,16)	
8	${}^{4}T_{1g}({}^{4}P)$		>33000 (>4,10)	

Смуга поглинання, що відповідає переходу  ${}^{4}A_{2g}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{2g}({}^{4}F)$ , розщеплюється переважно за рахунок прояву ефекту Яна-Теллера за участю фонона  $e_{g}$  [18]. Заборонений правилами відбору електронний перехід  ${}^{4}A_{2g}({}^{4}F) \rightarrow {}^{2}T_{1g}({}^{2}G)$  спостерігається завдяки змішуванню термів  ${}^{2}G$  і  ${}^{4}T_{2g}({}^{4}F)$ внаслідок спін-орбітальної взаємодії [18]. При цьому відповідна порівняно слабка смуга з'являється в спектрі поглинання внаслідок «запозичення» інтенсивності у дозволених за спіном переходів. Як і очікувалось, їй притаманна значно менша півширина порівняно з іншими смугами. Окрім того, як буде показано нижче, низькоенергетичний рівень  ${}^{2}E_{g}$  може бути ідентифікований зі спектрів люмінесценції.

Варто зауважити, що значне розщеплення обох станів  $E_g({}^4F)$  свідчить про нижчу від тетрагональної симетрію октаедра навколо іона  $Cr^{3+}$  Оскільки відстань між термами  $B_{1g}$  і  $B_{2g}$  для іонів  $d^3$  є рівною 10Dq [18], то з експериментальних даних отримано величину Dq = 1985 см<sup>-1</sup>. Це значення слід розглядати як міру екваторіального кристалічного поля в площині (*xy*) на відміну від результатів інших досліджень [10], в рамках яких було отримано лише усереднену величину кристалічного поля (Dq = 1802 см<sup>-1</sup>).



Рис. 1.8. Спектри поглинання DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S в неполяризованому світлі. Суцільна лінія – результат сумування гаусівських контурів, якими можна апроксимувати спектр поглинання. Елементарні контури позначені цифрами 1-7

Тетрагональне спотворення кристалічним полем октаедра характеризується параметрами *Dt* і *Ds*, які можна отримати з таких співвідношень [18]:

$$[E({}^{a}E_{g}({}^{4}F)) - E(B_{2g}({}^{4}F))] = (-35/4) Dt,$$

$$[E({}^{b}E_{g}({}^{4}F)) - E(A_{2g}({}^{4}F))] = 6Ds - (5/4) Dt.$$
(1.1)

Беручи до уваги розщеплення рівнів  ${}^{a}E_{g}$  і  ${}^{b}E_{g}$ , для розрахунків було використано усереднені значення їхніх енергій. На основі отриманих значень ( $Dt = 275 \text{ см}^{-1}$  і  $Ds = 330 \text{ см}^{-1}$ ) обчислені відповідні параметри нормальних сферичних гармонік – DQ, DT і DS, значення яких не залежать від вибору молекулярних осей [18, 21]:

$$DS = -7 Ds = -2310 \text{ cm}^{-1},$$
  

$$DT = -(7\sqrt{15} Dt)/2 = -3730 \text{ cm}^{-1},$$
  

$$DQ = 6\sqrt{21} Dq + \sqrt{(7/5)} DT = 50140 \text{ cm}^{-1}.$$
(1.2)

На відміну від Dq, параметр DQ є узагальненим і характеризує усереднену силу тетрагонального кристалічного поля.

Електрон-електронне відштовхування описується параметром Рака – *B*, який можна одержати зі співвідношення [18, 21]:

$$[E(A_{2g}({}^{4}F)) - E(B_{2g}({}^{4}F))] = -4Ds - 5Dt + 12B.$$
(1.3)

Розраховане значення  $B=692 \text{ см}^{-1}$  виявилось близьким до величини, отриманої іншими авторами при більш грубому наближенні ( $B = 698 \text{ см}^{-1}$ ) [10].

# 1.5. Вивчення особливостей структури твердих розчинів DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S методом КРС

Домішка Cr<sup>3+</sup> в кристалі DMAAlS є зручним зондом для вивчення кристалічної структури спектральними Зокрема, методами. завдяки внутрішньоіонному поглинанню, можна спостерігати резонансне КРС. Як випливає зі спектрів поглинання для неполяризованого світла (рис. 1.8), DMAAl<sub>0 935</sub>Cr<sub>0 065</sub>S має смугу поглинання в околі  $\lambda = 636$  нм. Завдяки цьому при використанні гелій-неонового лазера ( $\lambda = 632,8$  нм) як джерела збудження, комбінаційного спостереження резонансного можливим виявилось розсіювання. При цьому інтенсивність смуг, що відповідають коливанням іона Cr<sup>3+</sup> і його лігандів, повинна бути значно більшою порівняно з інтенсивністю відповідних смуг у спектрах нелегованих кристалів. Тому співставлення спектрів РКР легованих кристалів DMAAl<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S зі спектрами КР для «чистого» DMAAIS дозволило ідентифікувати, насамперед, коливання металгідратного комплексу, що було важко зробити при дослідженнях вихідного внаслідок кристалу [23]. Встановлено, що виявленого плеохроїзму, резонансний характер КР суттєво залежить від геометрії експерименту. Так, збудженні РКР вздовж осі *a* (геометрія X(ZX)Z+X(ZY)Z) при лише спостерігається низка «резонансних» піків, інтенсивність яких є істотно вищою порівняно зі звичайним спектром КР. Водночас у інших геометріях експерименту (наприклад Z(YY)X + Z(YZ)X (рис.1.9.)) спостерігався пререзонансний характер спектрів, який проявлявся у збільшенні інтенсивності, зміні положення і ширини окремих смуг [18].

Віднесення частот у роботі [18] проводилося шляхом порівняння зі спектрами кристалів DMAAIS [23], молекул диметиламонію [24], іонів SO<sub>4</sub> [25], а також зі спектрами водних розчинів солей трьохвалентного алюмінію [26] та частотами, розрахованими теоретично для диметиламонію [27]. При цьому, враховувалось, що іони хрому є важчими від іонів алюмінію. Отже, валентні коливання, що відповідають хрому, мали нижчі частоти, ніж відповідні для

алюмінію [28]. Зроблено висновок, що позиційна симетрія іонів  $Cr^{3+}$  є такою ж як і для іонів  $Al^{3+}$ , тобто  $C_i$ . При цьому відповідно до правила альтернативної заборони і кореляційної діаграми в КР активними виявились частоти  $v_1$ ,  $v_2$  і  $v_5$ , а в ІЧ-спектрі – частоти  $v_2$ ,  $v_3$  і  $v_6$ .



Рис. 1.9. Спектр РКР кристала DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S з геометрією експерименту Z(YY)X+Z(YZ)X

На відміну від низькочастотної області спектру КР DMAAl<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S, високочастотна область, в якій проявляються переважно коливні частоти органічної підгратки, практично не відрізняється від спектру одержаного для «чистого» DMAAlS. Проте, було виявлено, що на спектри DMAAl<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S фосфоресцентна смуга, яку було віднесено накладається широка ДО забороненого за спіном і парністю електронного переходу  ${}^{2}E_{g}({}^{2}G) \rightarrow {}^{4}A_{2g}({}^{4}F)$ нуль-фононний перехід був ідентифікований [18]. Цей при низькотемпературних дослідженнях [10] як різка лінія в околі 14205 см<sup>-1</sup> з широкою вібронною смугою, що тягнеться до 13000 см<sup>-1</sup>.



Рис. 1.10 Суперпозиція спектру КР і смуг фосфоресценції для твердого розчину DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S. Суцільна лінія – результат сумування гаусівських контурів *A* і *B*, зображених пунктирними лініями

При кімнатній температурі спостерігалася лише розширена асиметрична смуга фосфоресценції. Цю смугу було апроксимовано двома гаусівськими контурами з максимумами при 13260 і 14005 см<sup>-1</sup> (рис. 1.10), які відповідають розщепленню рівня  ${}^{2}E_{g}({}^{2}G)$  в кристалічному полі низької симетрії (табл. 1.1).

#### 1.6. Мультифероїки. Магнітоелектричні взаємодії у фероїках

# 1.6.1. Застосування мультифероїків у функціональній електроніці. Перспективні мультифероїки з алкіламін-катіоном

Багатофункціональні матеріали, співіснування V яких виявлено магнітного та сегнетоелектричного впорядкування [29-34], викликають велике зацікавлення у науковців завдяки перспективам їхнього використання у сучасних магнітоелектричних приладах, таких як енергоефективна пам'ять, чутливості сенсори високої тощо. Функціональність таких матеріалів намагніченості на можливості контролю допомогою грунтується за електричного поля або керування електричною поляризацією магнітним полем з можливістю прояву більш широкого кола ефектів [35-39]. Для технічних щоб цi матеріали тільки застосувань важливо, мали не велику

магнітоелектричну взаємодію, але і високі значення величин намагніченості та електричної поляризації [35, 40-45]. Використання подібних магнітних матеріалів утруднене тим, що більшість з них не є хорошими ізоляторами, внаслідок чого прояв електричної поляризації у них є утрудненим. Пошук таких матеріалів останнім часом ведеться в напрямі металоорганічних систем [46-55], може з'явитись електрична поляризація внаслідок термодинамічно ле обумовлених структурних перетворень. Проте ці матеріали переважно володіють парамагнітними властивостями внаслідок переважаючого органічного складу. У зв'язку з цим реалізація сильних магнітних взаємодій у цих матеріалах поряд з одночасною появою електричної поляризації є дуже складною проблемою. Можливість співіснування електричної поляризації та сильних магнітних взаємодій доцільно шукати у широкому класі кристалічних фероїків з алкіламонієвим катіоном [56-64]. Ці матеріали володіють низкою властивостей і активно вивчаються в останні роки різними цікавих експериментальними методами. Насамперед, вони характеризуються складною послідовністю фаз, зумовленою різними структурними перетвореннями, пов'язаними з динамікою органічних катіонів та неорганічних аніонів [65-70].

Низка алкіламін-катіоном, досліджуваних фероїків 3 3 які характеризуються співіснуванням двох типів впорядкування, наприклад, сегнетоантисегнетоелектричного одного боку i феро-ЧИ 3 чи антиферомагнітного з іншого [71-73], можуть бути віднесені до рідкісного класу мультифероїків. Завдяки цьому вони можуть виконувати багато функцій феритів, i сегнетоелектричних стати основою для створення багатофункціональних елементів радіосхем. Однак, для практики найбільш важливим є те, що діелектричні, магнітні та інші властивості мультифероїків взаємопов'язані. Це дає змогу запропонувати на їхній основі цілу низку принципово пристроїв i приладів, В нових яких електричне поле використовується для керування магнітними параметрами, і навпаки, магнітне – для керування електричними. Мова іде про магнітні сенсори, ємнісні електромагніти, елементи магнітної пам'яті, невзаємні НВЧ фільтри та інші

пристрої, що не вимагають протікання постійних електричних струмів і пов'язаних з ними теплових втрат. Мультифероїки можуть стати основою для створення оптичних перемикачів, систем голографічної пам'яті і дисплеїв, магнітоелектричних перетворювачів, інтерференційних датчиків електричних і магнітних полів, температури і тиску тощо.

Вивчення таких матеріалів має неабияке значення ЯК ДЛЯ фундаментальної науки, так і для практичних застосувань. Серед потенційних мультифероїків з алкіламонієвим катіоном варто виокремити кристали  $(N(C_2H_5)_4)_2CoClBr_3$ (TEACCB-3),  $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ (EACC), а також досліджуваний у цій роботі мультифероїк  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$ .

Зокрема, у роботі [66] наведені дані про магнітні та сегнетоелектричні властивості кристалів (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> (EACC), які можна віднести до класу гібридних перовскітів. При температурах, нижчих за 247 К, виявлено спонтанну поляризацію, величина якої сягає 37 мкКл/см<sup>2</sup>, що є співмірним з відповідними значеннями для класичних сегнетоелектриків. Співіснування сегнетоелектричних та магнітних властивостей при температурах, нижчих за  $T_c=10,2$  K, дозволяє віднести цей кристал до групи магнітних мультифероїків.

### 1.6.2. Магнітоелектричні взаємодії у кристалах ТЕАССВ-3

Ha кристалів **TEACCB-3** продемонстровано особлива прикладі дослідження ізоморфного актуальність заміщення немагнітних іонів магнітними з метою цілеспрямованої модифікації їхніх магнітних властивостей і реалізації магнітоелектричних взаємодій. Хід температурної залежності намагніченості кристалів ТЕАССВ-3 (рис. 1.11) дозволяє зробити припущення про існування магнітного впорядкування при температурах нижчих, за 5 К [74]. При цьому залежність намагніченості від прикладеного магнітного поля (рис. 1.12) набуває нелінійного характеру лише в околі 5 К, що також свідчить про наближення до феромагнітного фазового переходу.

Температурна залежність спонтанної поляризації підтверджує існування сегнетоелектричної фази нижче від  $T_c$ =258 К (рис. 1.13). Існування спонтанної поляризації аж до температури 4,2 К дозволяє зробити висновок, що кристали ТЕАССВ-3 належать до класу мультифероїків [74].

Встановлено, що для кристалів ТЕАССВ-3 магнітне поле суттєво впливає на характер температурної зміни і величину є'. З підвищенням індукції магнітного поля діелектрична проникність в області температур 200-320 К зменшується – спостерігається від'ємний магнітодіелектричний ефект [75].



Рис. 1.11. – Температурна залежність намагніченості кристалів ТЕАССВ-3



Рис. 1.12. – Залежності намагніченості кристалів ТЕАССВ-3 від прикладеного магнітного поля, отримані при різних температурах

Відкриття нового мультифероїка ТЕАССВ-3 по суті започатковує новий перспективний напрям досліджень. В його рамках доцільно з одного боку

детально вивчити різними методами природу згаданого ефекту, а з іншого боку вести пошук нових перспективних мультифероїків серед споріднених кристалів з алкіламін-катіоном. Найперспективнішими у цьому розумінні є фероїки з комплексами іонів перехідних металів, такі як TEACCB, EACC, а також кристали DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me = Al, Ga) з різною концентрацією хрому.



Рис. 1.13. – Температурна залежність спонтанної поляризації кристалів ТЕАССВ-3, отримана при нагріванні

#### Висновки до розділу 1

Наведені в цьому розділі дані про структуру та фізичні властивості кристалічних фероїків з алкіламін-катіоном є необхідним фундаментом для подальшого вивчення їхніх фізичних властивостей.

Кристали DMAAIS можна розглядати як модельні об'єкти фізики фероїків. Введення у структуру таких кристалів іонів перехідних металів дає змогу ефективно вивчати структурні зміни при ФП і під дією різних зовнішніх впливів спектроскопічними методами. Окрім цього кристали DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S за енергетичною діаграмою є близькими до лазерних кристалів рубіну, що дозволяє розглядати їх як модельні об'єкти квантової електроніки. Водночас, перспективність дослідження таких об'єктів насамперед зумовлена тим, що вони є потенціальними мультифероїками. А ізоморфне заміщення іонів металів у згаданій родині сполук є ефективним методом створення нових матеріалів з принципово новими властивостями.

## **РОЗДІЛ 2**

# МЕТОДИКА ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

#### 2.1. Вирощування кристалів і підготовка зразків

Усі досліджувані кристали вирощували методом повільного ізотермічного випаровування водних розчинів, що містили відповідні солі у стехіометричному співвідношенні.

Монокристали DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me = Al, Ga) вирощували з розчину, що містив сульфат металу Ме, сульфат диметиламонію і сульфат хрому при сталій температурі 303 K методом повільного випаровування. Молярне  $Al^{3+}:Cr^{3+} = 1:0.065$ співвідношення розчині: металу В та 1:0.2: Ga<sup>3+</sup>:Cr<sup>3+</sup> = 1:0,065. Це співвідношення в зразках контролювалось методом енергодисперсійного аналізу з використанням растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 (SELMI, Україна). Отримані зразки мали слабке фіолетове забарвлення, насиченість якого залежала від концентрації хрому (рис.2.1).

Зразки для досліджень вирізали з монокристалів перпендикулярно до *X* напряму у формі пластинок за допомогою спеціального верстата. Шліфування і полірування зразків проводилось на полотні, натягнутому на скляній пластині, з додаванням алмазної пасти М1/0. При цьому зразки прикріплювались до плоскої і гладкої поверхні металічного тримача, що забезпечувало плоскопаралельність оброблюваних кристалів.





Зразки для електрофізичних досліджень мали форму пластин товщиною 0,1÷1,0 мм.

# 2.2. Методики дослідження діелектричної дисперсії, спонтанної поляризації, теплового розширення і магнітної сприйнятливості

Вимірювання дійсної частини діелектричної проникності здійснювали традиційним методом вимірювання ємності конденсатора, тоді як уявна частина визначалася з провідності зразка. При цьому величина діелектричної проникності розраховувалась за співвідношенням:

$$\varepsilon' = \frac{Cd_k}{\varepsilon_0 S},\tag{2.1}$$

де C – ємність зразка;  $d_k$  – його товщина; S – площа поверхні;  $\varepsilon_0$  – електрична стала.

Вимірювання проводили на плоскопараленьних кристалічних зразках прямокутної форми в діапазоні частот 100 Гц - 1 МГц за допомогою RLCвимірювача Hewlett-Packard 4284A та автоматизованої установки на основі LCR-метра HIOKI 3522-50 LCF HiTester. В ролі електродів використовувалась срібна паста. Прикладене електричне поле не перевищувало 5 В/см.

Дослідження частотної дисперсії діелектричних параметрів проводили в автоматичному режимі. В цьому випадку при кожній температурі проводяться діелектричні вимірювання по всьому спектру частот вимірювального поля (зазвичай до 60 різних частот). Відносна точність визначення  $\varepsilon$ ' становила ~1%.

Теплове розширення вимірювали за допомогою спеціально створеного ємнісного дилатометра.

Спонтанна поляризація вимірювалася за допомогою електрометра Keithley 6517 А.

Магнітну сприйнятливість вимірювали з використанням комерційного магнетометра Quantum Design MPMS-3 у діапазоні температур 1,8-300 К та магнітних полях до  $\mu_0 H = 6$  Т. Принцип роботи цього пристрою, який отримав назву SQUID магнетометра, грунтується на ефекті, відкритому Браяном Джозефсоном у 1962 році. Суть ефекту полягає у тому, що струм може протікати між двома надпровідниками, розділеними тонким шаром ізоляції. Товщина цього шару складає зазвичай від 1 нм. Коли температура досягає 4,2 К, через контакт надпровідників протікатиме струм при 0 В. Критичний струм  $I_C$  є періодичною функцією магнітного потоку. SQUID магнетометри є найбільш чутливими приладами для вимірювання напруженості магнітного поля. З їхньою допомогою вимірюється зміна магнітного поля, а не його абсолютне значення [76].

2.3. Методики дослідження морфології поверхні і кількісного зондового мікроаналізу зразків з використанням растрового електронного мікроскопа

Морфологія поверхні вивчалася растровим електронним мікроскопом РЕММА-102-02. Растровий електронний мікроскоп дозволяє проводити неруйнівне дослідження масивних зразків та мікропроб в твердій фазі, як спеціально підготовлених, так і в природному вигляді. Сканування поверхні зразка здійснюється з допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2-40 кВ. Діапазон зміни кратності збільшення становить 10 – 300000, а роздільна здатність – 5,0 нм. Для запобігання накопичення паразитичного заряду внаслідок опромінення електронами під час отримання зображення за допомогою растрового електронного мікроскопа, зразок вкривали тонким графітовим шаром, прозорим для електронного пучка.

При бомбардуванні поверхні досліджуваного зразка частина електронів пружно відбивається, а частина покидає зразок із втратою енергії (вторинні електрони), решта поглинаються зразком. Тому основними в електронному мікроскопі є зображення у пружновідбитих (BSI) та вторинних (SEI) електронах. Існує два різновиди BSI – топологічне (TOPO) та композиційне (COMPO). У ТОРО режимі є можливість спостерігати рельєф досліджуваної поверхні, у СОМРО маємо фазовий контраст, де кожна фаза зразка має яскравість свічення, пропорційну до її усередненого атомного номера.

При бомбардуванні об'єкту електронним пучком, окрім гальмівного неперервного рентгенівського спектру отримуємо спектр характеристичного *X*-випромінювання, за лініями якого виявляють наявні хімічні елементи. Порівняння інтенсивностей відповідних ліній для зразка і для еталона з відомим вмістом досліджуваного елемента, дозволяє проводити кількісний аналіз, локальність якого становить 1 мкм<sup>2</sup>.

Існує два методи проведення рентгенівського мікроаналізу – енергодисперсійний та хвильовий. Перший є експрес-методом із одночасним виявленням усіх присутніх у пробі елементів, другий характеризується на порядок вищою чутливістю, при якій є можливість виявлення концентрації домішки від 100 ppm. Діапазон аналізованих елементів — від  ${}_{5}$ В до  ${}_{92}$ U. Є можливість отримати криві розподілу наявних елементів вздовж лінії сканування, а також зображення зразка у *X*-променях (розподіл елемента по поверхні).

Кількісний електронний зондовий мікроаналіз (ЕРМА) фаз проводився з використанням аналізатора рентгенівського випромінювання (EDX) з чистими елементами в ролі стандартів (напруга прискорення становила 20 кВ, використано *K*- та *L*-лінії). Отримані значення молярного співвідношення  $Me^{3+}$ :  $Cr^{3+}$  (Me= Al, Ga) становили відповідно 0,065 ± 0,006 та 0,2 ± 0,02 для кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (у межах одного домена) і 0,065 ± 0,006 для DMAGa<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S і відповідали тим, що були закладені у реакційному розчині.

У мікроскопі РЕММА-102-02 передбачена можливість досліджувати зразки розміром від декількох мікрон до 100×18 мм.

### 2.4. Методи атомно-силової мікроскопії

Морфологія поверхні експериментальних зразків досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопа (ACM) Solver P47-PRO в контактному режимі з частотою розгортки 1 Гц. На рис. 2.2 наведено схематичне зображення принципу роботи ACM Solver P47-PRO та фотографія приладу.



Рис. 2.2. – Схематичне зображення принципу роботи і фотографія атомносилового мікроскопа Solver P47-PRO

Робота АСМ грунтується на взаємодії голки (зонда) з поверхнею досліджуваного зразка. Під взаємодією розуміють відштовхування чи притягування зонда до поверхні. Відхилення зонда реєструється за допомогою оптичного сенсора. АСМ застосовується для одержання профілю поверхні зразка і для зміни його рельєфу, а також для маніпулювання мікроскопічними об'єктами на поверхні.

АСМ дозволяє отримати дійсно тривимірний рельєф поверхні, а непровідна поверхня не потребує додаткового нанесення тонкого металічного шару, яке часто призводить до деформації поверхні. Крім цього, для роботи АСМ не потрібний вакуум, більшість досліджень виконується в атмосфері повітря або ж у рідині.

Користуючись АСМ, можна отримати інформацію про стан поверхні, її морфологію, обчислити такі параметри поверхні як середньоквадратична шорсткість, максимальна і середня висота неоднорідностей тощо. Середньоквадратична шорсткість плівки  $R_q$ , визначалась за формулою:

$$R_{q} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (Z_{i} - Z_{ave})^{2}}{N}},$$
(2.2)

де  $Z_i$  – висота точки;  $Z_{ave}$  – середня висота по поверхні; N – кількість точок.

Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні здійснювалось за допомогою програмного пакету Image Analysis.

# 2.5. Методика дослідження температурної еволюції спектрів поглинання

Дослідження спектрів поглинання проводилось в ультрафіолетовій і видимій областях (200÷800 нм). При цьому охоплювалась область енергій, у котрій спостерігалися смуги, що відповідають внутрішньоіонним переходам.

Схему експериментальної установки, використаної для вимірювання температурних залежностей спектрів поглинання, зображено на рис. 2.3.



Рис. 2.3. Функціональна схема установки для вимірювання спектрів поглинання (1 – джерело світла – воднева або галогенна лампи; 2, 7 – кварцові лінзи; 3 – кріостат; 4 – кристалотримач зі зразком; 5 – компаратор напруг Р3003; 6 – регулятор температури «Утрекс» К24; 8 – поляризаційна призма Глана; 9 – монохроматор; 10 – фотопомножувач; 11 – блок живлення фотопомножувача БЛБНВ 3-05; 12 – вольтметр В7-21; 13 – блок живлення джерела світла ЛИПС-35)

Світло від джерела (1) фокусується лінзою (2) на зразку (4), який міститься у кристалотримачі в кріостаті (3). Після проходження через кристал світловий пучок фокусується лінзою (7) через поляризаційну призму Глана (8) на щілині манохроматора (9), після якого потрапляє на фотопомножувач (10) і

реєструється відліковим пристроєм (12). Поляризаційна призма (8) служить для орієнтації електричного вектора падаючого світла по відношенню до кристалічних осей.

Спектри внутрішньоіонного поглинання вимірювались на монохроматорі ЗМР-3. Джерелом світла у видимій області служила галогенна лампа, а в ультрафіолетовій – дейтерієва.

Для отримання спектрів поглинання кристалів вимірювалось пропускання світла досліджуваним зразком. За законом Бугера інтенсивність світла *I*, яке пройшло через кристал, підлягає співвідношенню [22]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \tag{2.3}$$

де I<sub>0</sub> – інтенсивність падаючого світла;

α – коефіцієнт поглинання; *d* – товщина кристала.

Легко бачити, що коефіцієнт поглинання визначається формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_o}{I} \right). \tag{2.4}$$

Важливо відзначити, що співвідношення (2.3) і (2.4) не враховують спектральної залежності коефіцієнта відбивання монокристалічного зразка, що може істотно впливати на розподіл інтенсивності у спектрі поглинання. Для врахування цього фактора використовували так званий метод «двох товщин» [22]. З метою отримання спектрів поглинання монокристалів вимірюється пропускання світла двома досліджуваними зразками різної товщини. За законом, аналогічним до закону Бугера для молекулярного поглинання, інтенсивність світла *I*, що пройшло крізь кристал, з урахуванням відбивання від граней кристала підлягає співвідношенню [22]:

$$I = I_0 \cdot (1 - R)^2 \exp(-\alpha d),$$
 (2.5)

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання; d – товщина кристала; R – коефіцієнт відбивання, котрий можна обчислити із формули Френеля для нормального падіння:

$$R = (n-1)^2 / (n+1)^2, \qquad (2.6)$$

де *n* – показник заломлення кристала.

Вирази для закону Бугера для двох зразків різної товщини (d<sub>1</sub> i d<sub>2</sub>) матимуть вигляд:

$$I_{1} = I_{o} \cdot (1-R)^{2} \exp(-\alpha d_{1}),$$
  

$$I_{2} = I_{o} \cdot (1-R)^{2} \exp(-\alpha d_{2}).$$
(2.7)

Поділивши при фіксованій довжині хвилі відповідні частини рівностей (2.7), отримаємо вираз:

$$I_1/I_2 = \exp\left(\alpha \Delta d\right), \tag{2.8}$$

де  $\Delta d = d_2 - d_1 - різниця$  товщин тоншого і товстішого зразків. Отож метод двох товщин автоматично враховує відбивання від граней кристала, у тім числі, і спектральну залежність показника заломлення [22].

Як випливає зі співвідношення (2.8), метод двох товщин дає такий вираз для визначення коефіцієнта поглинання, який вимірюється в обернених сантиметрах (см<sup>-1</sup>):

$$\alpha = (1/\Delta d) \cdot \ln(I_1/I_2). \tag{2.9}$$

За формулою (2.9) можна отримати залежність  $\alpha(\lambda)$ . Відносна точність вимірювання становила  $\approx 1\%$ .

2.6. Методика дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла

Спектри КР (РКР) досліджувалися на дифракційному спектрометрі ДФС-52 (ЛОМО) з спектральним розділенням 1-2 см<sup>-1</sup> і джерелом збудження – *Не*-*Ne* лазером ЛГН-111 ( $\lambda$ =632,8 нм).

Функціональна схема спектрометра зображена на рис. 2.4. Монохроматичне лазерне випромінювання спрямовується на зразок через фокусуючий об'єктив. Розсіяне випромінювання, зібране проектуючою системою, освітлює вхідну щілину подвійного монохроматора. За вихідною щілиною монохроматора розміщено приймальний блок каналу реєстрації з фотоелектронним помножувачем і схемою лічби одноелектронних імпульсів.



Рис. 2.4. Схема дослідження спектрів КРС: 1 – лазер; 2 – фокусуюча лінза; 3 – зразок; 4 – конденсор; 5 – вхідна щілина монохроматора; 6 – монохроматор; 7 – вихідна щілина монохроматора; 8 – фотоелектронний помножувач

Керування роботою спектрометра й опрацювання результатів проводиться за допомогою комп'ютера.

Для отримання достатньо інтенсивних світлових потоків використовують потужні лазери.

Для опису спектрів КРС використовують позначення Порто, наприклад:

## Y(ZZ)X,

де перша велика літера вказує на напрям падаючого світла, остання на напрям спостереження. Літери в дужках позначають поляризації відповідно падаючого і розсіяного випромінювання, і водночас – відповідну компоненту тензора поляризовності, який характеризує розсіяння в заданій геометрії.

## Розділ 3

# ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ ІОНА МЕТАЛУ НА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S. ДОМЕННА СТРУКТУРА, МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ І МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНА ВЗАЄМОДІЯ В КРИСТАЛІ З Me=Al

# 3.1. Особливості доменної структури і процесу формування нано- і мікрокристалів на поверхні монокристалів NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>) <sub>2</sub>Al<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O

Тверді розчини DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S, подібно до вихідних кристалів DMAAlS, можуть виростати в монодоменному стані. Тим не менше, навіть невелике прикладене механічне напруження приводить до виникнення структури сегнетоеластичних доменів зі 180-градусними доменними стінками, яку легко спостерігати за допомогою методу поляризаційної мікроскопії (рис. 3.1). Кут розвороту оптичних індикатрис сусідніх доменів становив  $2\theta = 40^{\circ}$  і виявився дуже близьким до відповідного параметра для вихідного кристала [77].



Рис. 3.1. Сегнетоеластична доменна структура кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S, візуалізована методом поляризаційної мікроскопії на зрізі, перпендикулярному до напряму [310]

Водночас, переважна більшість кристалів DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S одразу виростає у полідоменному стані, що, зокрема, підтверджується даними растрової електронної мікроскопії. На рис. 3.2 наведене зображення доменної структури, отримане у двох режимах роботи РЕМ на поверхні щойно вирощеного неполірованого (а, б) і полірованого (в,г) монокристала. В обох випадках спостерігається чіткий рельєф, що відповідає доменній структурі. Середні розміри доменів становлять приблизно 6-10 мкм [78].



Рис. 3.2. Зображення сегнетоеластичної доменної структури щойно вирощеного неполірованого кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S (а, б) та полірованого кристала (в, г), отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії: а) режим вторинних електронів; б) режим СОМРО; в) режим ТОРО; г) режим СОМРО

Важливо відзначити, що для кристалів, вирощених у монодоменному стані можна спостерігати доменну структуру в режимі ТОРО (рис. 3.2 в) після цілеспрямованого прикладання зовнішнього механічного тиску або внаслідок дії тиску, що виникає у процесі полірування зразка. В інших режимах РЕМ доменна структура не спостерігається (рис. 3.2 г) [72].

На основі енергодисперсійного аналізу полідоменних зразків встановлено, що Сг входить в склад сусідніх доменів неоднаково (рис. 3.3). Виявлені значення концентрації хрому у двох групах доменів, що відрізняються знаком механічного напруження, становили 17,6 % і 20% відповідно. Таку відмінність можна пояснити різними термодинамічними умовами росту кристалів внаслідок різних знаків механічного напруження двох груп доменів, що супроводжуються різним ступенем заміщення іона металу [78].



a)



Рис. 3.3. Дані енергодисперсійного аналізу для кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S: a) домен 1, б) домен 2

За даними енергодисперсійного аналізу домени, зображені на рис. 3.2 в, г, які були генеровані у первісно монодоменному зразку, характеризуються рівномірним розподілом хрому. Це означає, що прикладення механічного напруження до зразка, вирощеного в монодоменному стані, жодним чином не впливає на розподіл хрому навіть після переведення зразка в полідоменний стан.

При вивченні властивостей кристалів, вирощених з водного розчину, неабияке значення мають умови зберігання зразків. При цьому визначальним є фактор рівня вологості навколишнього середовища. Виявилося, що після полірування кристали DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, незважаючи на незначну гігроскопічність, на протязі тривалого часу (кількох тижнів чи навіть місяців) не змінюють свою оптичну якість за умови зберігання за звичної для лабораторних приміщень відносної вологості повітря в межах 40-70 %. За вищої вологості зразки доцільно зберігати в ексикаторах. Водночас, явища, пов'язані зі змінами під впливом підвищеної вологості (понад 70 %) заслуговують особливої уваги. Виявилось, що вони зумовлені формуванням специфічної структури з поверхневих нано- чи мікрокристалів. Подібні ефекти уже вивчалися на прикладі Ван-дер-Ваальсівських поверхонь у шаруватих кристалах типу CdI<sub>2</sub> [79].

Ситуація у кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S дещо відрізняється, оскільки вони не є шаруватими. Тому неможливо було отримати сколи цих кристалів, і зразки DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S для досліджень попередньо полірували до досягнення максимальної оптичної якості, а потім на короткий час поміщали у приміщення за кімнатної температури, але з підвищеною вологістю (понад 70 %). Виявилось, що за таких обставин поверхня зразків уже за 1 год. втрачала прозорість [72, 78]. Дослідження на зондовому мікроскопі Solver P-47 PRO дали змогу пояснити відповідні зміни на поверхні кристала. Зображення топології його поверхні (рис. 3.4) отримали в напівконтактному режимі сканування.



Рис. 3.4. Зображення поверхні кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S розміром 20×20 мкм після витримування відполірованого зразка в умовах підвищеної вологості упродовж 1 год., отримане при допоміжному сигналі Маg

Поверхня виявилася вкритою частинками, розміри яких варіювалися від 100 нм до 700 нм. Окремі об'єкти мають шестигранну форму, притаманну монокристалам. Після витримування DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S на повітрі упродовж 24 год. вони збільшують свої середні розміри приблизно на порядок (до ~мкм) (рис. 3.5), а за 72 години їхні середні розміри зростають ще майже на порядок (понад 20 мкм) (рис. 3.6). Для аналізу динаміки зміни розмірів та інших параметрів нано- і мікрокристалів були застосовані різні форми представлення даних, отриманих з допомогою зондового мікроскопа (рис.3.5). Варто відзначити що підвищена вологість була необхідна для ініціювання процесу росту нано- і мікрочастинок тільки на першому етапі (протягом першої години). У подальшому процес відбувався і за звичної для лабораторних приміщень вологості в межах 40-70 % [72, 78].



a)



3.5 поверхні монокристала Рис. АСМ-зображення  $DMAAl_{0.8}Cr_{0.2}S$ 3 мікрокристалами, утвореними на поверхні упродовж 24 год. після початку формування нано- і мікроструктури: (а, б) – двовимірне представлення топології поверхні, отримане у напівконтактному режимі; (в, г) відповідна тривимірна візуалізація.

Детальні дослідження топології поверхні кристала методами АСМ засвідчили, що на щойно відполірованій поверхні зразка в атмосфері повітря виростають мікро і нанокристали (рис. 3.5, 3.6) певної геометричної форми у вигляді здеформованих гексагонів.



Рис. 3.6. Тривимірне зображення мікрокристала на поверхні монокристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S, утвореного упродовж 72 год. після початку формування нано- і мікроструктури, отримане за допомогою зондового мікроскопа у напівконтактному режимі.

Формування мікрокристалічної структури на поверхні монокристала було підтверджено методами растрової електронної мікроскопії – як у СОМРО режимі, так і в режимі вторинних електронів (рис. 3.7).



Рис. 3.7. Зображення поверхні кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S, отримане з допомогою растрового електронного мікроскопа: а) СОМРО режим, б) режим вторинних електронів

В процесі росту мікрокристали починають зрощуватися, тому на зображеннях не усі вони зберігають здеформовану гексагональну форму. Як видно з рис. 3.7 а в СОМРО режимі мікрокристали виглядають світлішими. Це означає, що їхня густина відрізняється від густини вихідного монокристала. З допомогою енергодисперсійного аналізу (рис. 3.8) встановлено що Cr<sup>3+</sup> в меншій концентрації (в 3,2 рази) впроваджується у склад мікрокристалів порівняно з вихідним матеріалом [72].





б)

Рис. 3.8. Результати енергодисперсійного аналізу: a) мікрокристал, б) монокристал

На основі проведених досліджень можна запропонувати модель росту нано- і мікрокристалів. При штучно створеній підвищеній вологості атмосферного повітря внаслідок певної гігроскопічності зразка, вода поглинається і конденсується на поверхні монокристала; відбувається його розчинення; утворюється насичений розчин. За мінімального зниження вологості чи пониженні температури навколишнього середовища розчин стає перенасиченим і з нього починають спочатку рости нанокристали, які з часом перетворюються у мікрокристали. Процес продовжується завдяки поверхневому натягу – краплина вкриває мікрокристал і навколишню ділянку монокристала. При цьому відбувається постійне розчинення і ріст нано- чи мікрокристала [78].

# **3.2.** Порівняльне дослідження сегнетоелектричних властивостей кристалів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me = Al, Ga)

Діелектричні параметри кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S з концентрацією хрому 6,5 та 20 % досліджували при температурах 100 – 300 К в діапазоні частот 100 Гц – 100 кГц.

Температурні залежності діелектричної проникності  $\varepsilon'$  та діелектричних втрат, що стосуються кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x = 0; 0,065; 0,2), отриманих на порівняно низьких частотах вимірювального поля (рис. 3.9 та рис. 3.10), дуже важливі для точного визначення температур фазового переходу в зразках з різною концентрацією хрому [64].



Рис. 3.9. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S з різною концентрацією хрому при 100 кГц (а) та відповідної діелектричної дисперсії для зразків з x = 0,2 (б), отримані при охолодженні.

Дійсно, як діелектрична проникність, так і  $tg\delta$  виявляють різкі аномалії при температурі  $T_c$ , характерні для власного сегнетоелектричного фазового переходу для всіх досліджених кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S. Температури сегнетоелектричного фазового переходу в зразках з різною концентрацією хрому наведені в таблиці 3.1.



Рис. 3.10. Температурні залежності тангенсів діелектричних втрат для кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S з різною концентрацією хрому при 100 кГц (а) та для різних частот вимірювального поля для кристалів з x = 0,2, отримані при охолодженні (б).

#### Таблиця 3.1

Температура сегнетоелектричного фазового переходу для кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S

Концентрація Cr, х	0	0,065	0,2		
Температури фазових переходів [К]					
Діелектричні дані	152,5	154,9	153,1		
Дані	152,8	154,7	153,7		
калориметричних					
досліджень [82]					

Температура фазового переходу  $T_c$  у зразку з x = 0,065 зміщена у бік вищих температур порівняно з чистим DMAAlS на 2,4 К. Збільшення концентрації хрому до x = 0.2 приводить до зсуву цієї температури до нижчих значень. Температура фазового переходу в DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S є близькою до відповідної температури вихідного кристала. Нетривіальну залежність температури сегнетоелектричного фазового переходу від концентрації хрому можна пояснити так. Згідно з мікроскопічною моделлю фазового переходу в DMAAlS, запропонованою у роботі [80], за виникнення спонтанної поляризації при T<sub>c</sub> відповідає впорядкування групи DMA (1), яка може займати 2 позиції, що відрізняються повертанням диполя на 180° (рис 3.11). У високо- та низькотемпературній фазах іонні групи належать до двох різних підграток (елементарна комірка складається з двох трансляційно нееквівалентних груп). Орієнтації груп визначаються просторовою локалізацією атомів азоту, що належать до цих груп. Чотири можливих положення атома N описуються операторами проекції Хаббарда  $X^{pp}_{na}$ , де n – це індекс вузла кристалічної гратки (елементарної комірки), a = 1, 2 -індекс підгратки, p = 1, ..., 4 номер позиції  $(X^{pp}_{na} = 0$  чи 1;  $X^{pp}_{na} = 1)$ . Енергія різних позицій є попарно еквівалентною  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3 = \varepsilon_4$  (див. Позначення на рисунках 1 і 2).

Як показано в роботі [80], перший параметр порядку, що належать до представлення  $B_{\rm u}$ ,  $(y_{+})$ , описує сегнетоелектричне упорядкування вздовж сегнетоелектричної осі (вісь OX' в кристалографічній площині (ac)), а другий параметр (u) відповідає антисегнетоелектричному упорядкуванню уздовж ОУ (кристалографічна вісь *b*). Для представлення *A*<sub>11</sub> впорядкування є зворотним: параметр у описує антисегнетоелектричне упорядкування по OX', а параметр  $u_+$  визначає сегнетоелектричне упорядкування по *OY*. Таким чином, стани сегнето- та антисегнетофази, що спостерігаються в кристалах DMAAIS та DMAGaS, насправді є змішаними. Цікавою особливістю, що випливає з аналізу симетрії, є строга кореляція між упорядкуванням вздовж осі позицій 1-2 (сегнетоелектричним) і осі позицій 3-4 (антисегнетоелектричним). Отже, сегнетоелектричне упорядкування вздовж oci 1-2 супроводжується антисегнетоелектричним по осі 3-4 і навпаки.



Рис. 3.11. Проекція атомів N на площину, перпендикулярну до осі C-C' групи диметиламонію [80]

Сегнетоелектричний стан в цих кристалах одночасно є невласним антисегнетоелектричним станом по відношенню до іншої осі, а антисегнетоелектричний стан відповідно супроводжується сегнетоелектричним упорядкуванням уздовж іншої осі.

Заміщення Al на Cr приводить до виникнення локальних деформацій кристалічної гратки внаслідок більшого радіуса Cr<sup>3+</sup> порівняно з Al<sup>3+</sup>, які у свою чергу будуть супроводжуватися виникненням локальної поляризації внаслідок п'єзоелектричного ефекту. Цей ефект супроводжуватиметься зміною величини спонтанної поляризації і зміщенням температури фазового переходу. Очевидно, що зазначені локальні деформації по різному впливатимуть на процес впорядкування двох типів груп DMA – вздовж осі 1-2 і осі 3-4 відповідно. Внесок цих двох процесів у сумарну поляризацію буде відрізнятися знаком і, очевидно, по-різному залежатиме від концентрації хрому. Внаслідок цього можна очікувати нелінійної залежності як температури  $T_c$ , так і спонтанної поляризації від концентрації хрому при ізоморфному заміщенні іона металу.

Запропоноване пояснення добре корелює з даними досліджень впливу електричних полів на температуру сегнетоелектричного фазового переходу і спонтанну поляризацію у кристалах фосфату гліцину (GPI) [81]. Подібно до кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S їм також притаманне складне поєднання варіантів впорядкування диполів – протонів на водневих зв'язках, яке приводить до антипаралельного впорядкування компонент дипольного моменту вздовж кристалографічних осей *a* і *c* у сусідніх ланцюгах цих зв'язків і паралельного впорядкування відповідних компонент дипольного моменту вздовж осі *b*, що приводить до виникнення сумарного дипольного моменту вздовж цієї осі.

Важливо відзначити, що у роботі [81] на основі модифікованої мікроскопічної моделі в рамках двочастинкової кластерної апроксимації з врахуванням п'єзоелектричної взаємодії були проведені розрахунки залежності температури Кюрі і величини поляризації від величини прикладених електричних полів. При цьому продемонстровано, що як  $T_c$ , так і сумарна поляризація, виявляють нелінійну залежність від поля прикладеного вздовж осі c. Аналогія між двома розглянутими випадками стає очевидною, коли взяти до уваги, що з врахуванням п'єзоелектричного ефекту підвищення концентрації хрому еквівалентне зростанню внеску локальних механічних деформацій і, відповідно, електричних полів.

Водночас згадані локальні поля впливають на динаміку формування дипольних кластерів. У випадку відносно низьких концентрацій (x=0,065) виникають умови, які приводять до утворення більш масивних дипольних кластерів в околі сегнетоелектричного фазового переходу [82]. Очевидно, що іони хрому можна розглядати як зародки утворення таких кластерів. Цей фактор теж має вплив на виявлений зсув температури фазового переходу. Проте, збільшення концентрації хрому спричинює фрагментацію цих кластерів і відповідне зниження  $T_c$  [82]. Утворення зародків кластерів спричинене тим, що іони хрому опосередковано впливають на переорієнтацію сусідніх диполів (груп DMA).
Температурні залежності діелектричної проникності є' і тангенса діелектричних втрат  $tg\delta$  для кристалів DMAGa<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S виявляють різкі аномалії при температурі Т<sub>с</sub>, характерні для власного сегнетоелектричного ФП. Як видно з рис.3.12, температура сегнетоелектричного фазового переходу T<sub>c</sub> для кристалів DMAGa<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, на відміну від кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, практично не змінюється при частковому заміщенні галію хромом. В обох випадках вона дорівнює 136 К [83]. Аналогічна ситуація характерна для низькотемпературного фазового переходу першого роду 3 антисегнетоелектричної в сегнетоелектричну фазу, що спостерігається для обох кристалів при 119 К в режимі нагрівання.



Рис. 3.12. Температурні залежності діелектричної проникності  $\varepsilon'$  і тангенса діелектричних втрат  $tg\delta$  для DMAGa<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, виміряні вздовж сегнетоелектричної осі в режимі нагрівання при частоті поля 100 кГц

На відміну від твердого розчину DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, температура фазового переходу в кристалах DMAGa<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S виявилися нечутливою до часткової заміни іонів галію хромом. Це пояснюється більш близькими розмірами іонів Cr<sup>3+</sup> і Ga<sup>3+</sup>, ніж для випадку пари Cr<sup>3+</sup> і Al<sup>3+</sup>. Останній іон значно менший порівняно з хромом, а часткове заміщення призводить до помітної зміни температури фазового переходу.

# 3.3. Спонтанна поляризація і магнітоелектрична взаємодія у парамагнітній фазі кристалів NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O

Подібно до DMAAlS, кристалам DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S притаманні різкі піки діелектричної проникності, які відповідають утворенню полярного стану при  $T_c$ =153 К (рис.3.13).

Зауважимо, що величина діелектричної проникності майже на три порядки більша у випадку змінного електричного поля, прикладеного вздовж осі *a*, що відповідає напряму спонтанної поляризації (рис.3.13а). На рис.3.136 наведені температурні залежності термічного розширення, виміряні вздовж трьох головних напрямів кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S. Чітка неперервна зміна усіх трьох параметрів гратки характерна для ФП другого порядку.

Піроелектричні вимірювання для  $DMAAl_{0.8}Cr_{0.2}S$ підтверджують сегнетоелектричний характер переходу. Чіткий пік піроструму спостерігається при тій же температурі, що й аномалії діелектричної проникності та теплового розширення. Чіткі піки на температурних залежностях піроелектричного струму для обох зразків дали змогу точно зафіксувати зміну температури Т<sub>с</sub> концентрації Сг. Температурні залежності діелектричних від залежно властивостей обох досліджених кристалів добре узгоджуються з даними попередніх досліджень [82] і задовольняють закон Кюрі-Вейса як в параелектричній, так і сегнетоелектричній фазах в околі сегнетоелектричного ФП. Разом з даними калориметричних досліджень [82] ці результати чітко підтверджують другий рід фазового переходу.



Рис. 3.13. Температурна залежність структурно-корельованих та електричних властивостей: (а) дійсна частина діелектричної проникності  $\varepsilon'_a$  і  $\varepsilon'_c$  для кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S (частота поля – 5 кГц); (б) коефіцієнт теплового розширення, виміряний вздовж основних напрямів кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S; (в) піроелектричний струм для зразків з концентрацією Cr: x = 0,2 і 0,065

На температурних залежностях піроструму аж до температури 1,6 К в режимі охолодження для обох зразків не спостерігалося жодних додаткових аномалій. Тому можна зробити висновок, що сегнетоелектрична фаза існує у кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S в усьому діапазоні температур від  $T_c$  аж до температури 1,6 К. Цей висновок також підтверджується температурними залежностями спонтанної поляризації (рис.3.15а), виміряними після досягнення

сегнетоелектричного насичення, що спостерігалося при полях, вищих за 250 кВ/м [80]. Величина спонтанної поляризації у випадку кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S також істотно залежить від ступеня заміщення іонів металу [83]. Отримані петлі діелектричного гістерезису для вибраних температур для кристалів DMAAl<sub>1-</sub>  $_x$ Cr<sub>x</sub>S (*x* = 0,2) показані на рис. 3.14.



Рис. 3.14. Діелектричні петлі гістерезису в сегнетоелектричній фазі кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (*x*=0,2) для вибраних температур.

Як видно з рис. 3.15a, спонтанна поляризація для кристала з x=0.2  $3.7 \times 10^{-2}$ Кл/м<sup>2</sup> значення низькотемпературній досягає v частині сегнетоелектричної фази. Це значення істотно перевищує відповідне для вихідного кристала (x=0) [83]. Водночас, зразок з меншою концентрацією хрому навпаки характеризується зниженням величини спонтанної поляризації порівняно з вихідним кристалом DMAAlS. Цей факт можна пояснити так. Іони Al i Cr розташовані в центрі октаедричних комплексів, сформованих молекулами води. Дослідження ЕПР [84, 85] засвідчують істотний вплив металгідратних октаедрів на впорядкування молекул DMA, відповідальних за виникнення спонтанної поляризації. Виявлена нелінійна залежність величини спонтанної поляризації від ступеня ізоморфного заміщення іона металу добре

узгоджується із моделлю, запропонованою у п. 3.2. В рамках цієї моделі 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 процес впорядкування двох типів груп DMA – вздовж осі 1-2 і осі 3-4 відповідно. Внесок цих двох процесів у сумарну поляризацію відрізняється знаком і, відповідно, нелінійно залежить від концентрації хрому. Варто відзначити певну аналогію з природою виникнення спонтанної поляризації у кристалах ТЕАССВ (( $N(C_2H_5)_4$ )<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>) [67], у яких додатковий дипольний момент був зумовлений кооперативними рухами протилежно заряджених органічних і метал-галогенних комплексів.



Рис. 3.15. Температурні залежності спонтанної поляризації, отриманої методом піроструму (а), похідної від магнітної сприйнятливості по температурі (б) та магнітної сприйнятливості (вставка) для кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S.

Вихідні кристали (*x*=0) діамагнітні в цілому досліджуваному діапазоні температур з залишковою сприйнятливістю  $\chi_0$ , наведеною у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Концентрація Сг, x $\chi_0 (10^{-4} \text{ емо mol}^{-1})$  $\mu_{eff} (\mu_B)$ 0-2,26(7)1,47(1)0,06-2,40(5)1,47(1)0,2-2,49(8)1,91(1)

Магнітні параметри кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S

Ізоморфне заміщення Al на Cr приводить до появи парамагнітного внеску при температурах, нижчих за 100 K, при x = 0,06 та парамагнітної поведінки на температурних залежностях  $\chi(T)$  при x = 0,2 (вставка до рисунку 3.15б). Температурні залежності магнітної сприйнятливості задовольняють модифікований закон Кюрі-Вейса ( $\chi = C/T + \chi_0$ ) в діапазоні температур 50-300 К (вставка до рисунку 3.15б).

Як видно з табл. 3.2, значення  $\chi_0$ , отримані шляхом апроксимації, добре узгоджуються з властивостями вихідного кристала DMAAlS, що свідчить про те, що атоми Cr інкорпоровані в діамагнітну матрицю. Ефективні магнітні моменти  $\mu_{eff}$  для зразків з різною концентрацією хрому, отримані з апроксимації, відрізняються, що вказує на наявність взаємодії Cr-Cr у досліджуваних сполуках. Як відомо, Cr<sup>3+</sup> зазвичай утворює октаедричні комплекси. Іони Al<sup>3+</sup> (у цьому кристалографічному положенні передбачається розташування й іонів Cr), розташовані у центрі октаедричних комплексів у досліджуваних структурах. Обидва ці факти вказують на ступінь окислення +3 для Cr (електронна конфігурація 3*d*<sup>3</sup>), і, як наслідок, низький спіновий момент комплексу, що відповідає даним попередніх досліджень [23].

Варто магнітної сприйнятливості зазначити, ЩО для при сегнетоелектричному ФП при температурі T<sub>c</sub> аномалії не спостерігаються, як було очікувати [86]. можна б Однак детальне вивчення похідної сприйнятливості по температурі дозволило виявити чітке відхилення від лінійності в околі  $T_c$  (рис.3.15б) для кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, 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  $T_c$ [34].

Така поведінка добре корелює 3 залежностями величини піроелектричного струму від магнітного поля та температурним положенням піків піроструму для обох зразків (рис.3.16). Зі зростанням магнітного поля інтенсивність піка піроструму збільшується, а його положення зміщується в бік (магнітне вищих температур поле сприяє появі сегнетоелектричних властивостей) для кристалу з x = 0,065, тоді як при x = 0,2 спостерігаються протилежний ефект (рис.3.16). Коефіцієнт магнітоелектричної взаємодії аме визначається як [87]:

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

де I – густина піроелектричного струму, а H – прикладене магнітне поле  $(H_{\mu 0} = 6 \text{ T})$  (рис.3.16).

Як видно з рис. 3.17, МЕ взаємодія є сильнішою для кристала з вмістом Сг x = 0,2. Абсолютна величина коефіцієнта  $\alpha_{\rm ME}$  монотонно зменшується при нагріванні зразка аж до температури  $T_{\rm c}$ .



Рис. 3.16. Вплив магнітного поля на піроелектричний ефект. Верхня частина рисунку: зразок з вмістом Cr x = 0,065; нижня частина рисунка: зразок з x = 0,2

Водночас обидва кристали характеризуються стрибкоподібною зміною цього коефіцієнта в точці T<sub>c</sub> (показано до рис.3.17). При цьому слабка магнітоелектрична взаємодія існує у параелектричній фазі. Цікаво відзначити, відміну від традиційних мультифероїків, ME ефект, на шо загалом спостерігається у парамагнітній фазі. Той факт, що коефіцієнт МЕ взаємодії змінює свій знак залежно від концентрації Cr, а також наявність значного ME ефекту відкривають можливості щодо керування величиною магнітоелектричної взаємодії в таких матеріалах [34].



Рис. 3.17. Температурні залежності коефіцієнтів МЕ взаємодії для паралельної орієнтації магнітного поля та спонтанної поляризації у кристалах DMAAl<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>S. Вставка відображає збільшену ділянку поблизу *T*<sub>c</sub>

Властивості МЕ взаємодії можна попередньо пояснити двома ефектами. По-перше, впровадження більших за радіусом порівняно з Al ( $R_{iCr} = 0,6115$  Å;  $R_{iAl} = 0,535$  Å) [88] магнітних атомів Cr спричиняє деформацію гратки, подруге, робить структуру чутливою до магнітного поля. Магнітоелектрична взаємодія в такому випадку може виникнути внаслідок опосередкованого внеску деформації кристалічної гратки. Зі збільшенням вмісту Cr сумарна деформація кристалічної гратки зразка проходить через певну критичну точку, що змінює локальні магнітні властивості та електричну поляризацію. Це припущення, узгоджується із запропонованою вище моделлю, згідно з якою поляризація є результатом конкуренції двох типів впорядкування, які порізному залежать від ступеня заміщення хрому.

Водночас, як уже згадувалось, ізоморфне заміщення іона металу супроводжується виникненням локальних деформацій, які істотно впливають на динаміку груп DMA, відповідальних за виникнення сегнетоелектричного стану в досліджуваних кристалах, і на зміщення температури фазового переходу. Таким чином магнітне поле через дію на іони хрому опосередковано впливає на динаміку груп DMA, і відповідно на величину поляризації, температуру фазового переходу і значення діелектричної проникності зокрема. Важливо зауважити, що диполі існують уже у вихідній фазі, а при наближенні до температури  $T_c$  розпочинається процес формування кластерів на їхній основі. Тому вплив магнітного поля виявляє себе з обох боків від температури Кюрі.

Таким чином, у цій роботі продемонстровано формування парамагнітного стану 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.

Показано, що часткова ізоморфне заміщення алюмінію іонами Сг можна використати для керування величиною спонтанної поляризації. Розподіл Сг у таких зразках також може контролюватися умовами росту матеріалу, що забезпечує додаткові можливості для виготовлення нових металоорганічних матеріалів з класу мультифероїків [87].

#### Висновки до розділу 3

1. Монокристали твердих розчинів  $NH_2(CH_3)_2Al_{0.8}Cr_{0.2}(SO_4)_2 \times 6H_2O$ переважно виростають полідоменними. При цьому показано, що значення концентрації хрому у двох групах сегнетоеластичних доменів з різним знаком механічного напруження істотно відрізняються – 17,6 % і 20% відповідно. Таку особливість можна пояснити відмінністю термодинамічних умов росту кристалів внаслідок різних знаків механічного напруження двох груп доменів, що супроводжуються різним ступенем заміщення іона металу. Отримані результати засвідчують можливість цілеспрямованої зміни розподілу концентрації хрому по зразку твердого розчину. Адже, як встановлено в [87],

саме концентрація хрому є ключовим фактором, який визначає як величину, так і знак магнітоелектричних взаємодій.

2. Отримано нову інформацію про опосередкований вплив механічних напружень на магнітні і магнітоелектричні взаємодії, очевидно пов'язаний саме зі зміною концентрації хрому [87].

3. Формування нано- і мікрокристалічних структур на поверхні монокристалів DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S відбувається за умови підвищеної вологості навколишнього середовища. Воно є важливим не тільки для розуміння процесів вирощування і перекристалізації твердих розчинів типу DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, але й для подальшого їхнього практичного застосування в пристроях функціональної електроніки.

4. Часткове ізоморфне заміщення іона металу приводить до помітної зміни температури сегнетоелектричного фазового 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 сегнетоелектричного фазового переходу. Внаслідок конкуренції двох типів впорядкування диполів, пов'язаних з групами диметиламонію, зазначені залежності носять нелінійний характер.

5. Водночас, не виявлено помітних змін діелектричних властивостей і температури сегнетоелектричного фазового переходу  $T_c$  для кристалів DMAGa<sub>1-</sub> <sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>S. Це пояснюється ближчими розмірами іонів Cr<sup>3+</sup> і Ga<sup>3+</sup> на відміну від випадку пари Cr<sup>3+</sup> і Al<sup>3+</sup>.

6. Продемонстровано успішне створення парамагнітного порядку у вихідному діамагнітному кристалі DMAAS 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.

7. Отримано кристал зі значною магнітоелектричною взаємодією та продемонстровано можливість модифікації величини та зміни знаку

коефіцієнта такої взаємодії шляхом варіації концентрації Cr<sup>3+</sup>. Отримані результати дозволяють припустити, що магнітоелектричний ефект може існувати в парамагнітних сполуках без помітних магнітних аномалій в околі сегнетоелектричного фазового переходу.

8. З практичної точки зору важливо, що розподіл Cr у кристалах DMAAl<sub>1-</sub>  $_{x}$ Cr<sub>x</sub>S також може контролюватися умовами росту матеріалу, що забезпечує додаткові можливості для виготовлення нових металоорганічних матеріалів. Ця робота відкриває нові перспективи щодо подальшого дослідження в області парамагнітних органічно-неорганічних матеріалів, що можуть характеризуватися значною ME взаємодією при кімнатній температурі.

#### РОЗДІЛ 4

### ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ ІОНА МЕТАЛУ НА НИЗЬКОЧАСТОТНУ ДІЕЛЕКТРИЧНУ ДИСПЕРСІЮ І ПРОВІДНІСТЬ КРИСТАЛІВ DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S

# 4.1. Низькочастотна діелектрична дисперсія у кристалах DMAAl<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>S

Як уже зазначалося в попередньому розділі, ізоморфие заміщення іона металу впливає не тільки на температуру фазового переходу, а й на величину спонтанної поляризації і природу діелектричних втрат. Істотним є також вплив на фундаментальну діелектричну дисперсію та динаміку доменних стінок. Дійсно, поряд з гострим піком в точці Кюрі Т<sub>с</sub> для усіх досліджених зразків можна спостерігати дуже широкі максимуми  $tg\delta$  в сегнетоелектричній фазі, які зміщуються у бік нижчих температур зі зменшенням частоти вимірювального електричного поля, як це показано для випадку DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S (рис. 3.10) як приклад. Така поведінка пов'язана з динамікою доменних стінок. Подібна аномальна поведінка діелектричної проникності спостерігалася в кристалах **DMAAIS** дейтерованих кристалах DMAAlSD і була i пов'язана 3 переорієнтацією диполів в доменних стінках у змінному полі [15]. Завдяки цьому доменні стінки можуть рухатися, а переорієнтація відповідних диполів збільшує діелектричну проникність. При наближенні до певної температури *Т<sub>f</sub>*, диполі перестають переорієнтовуватися, рухливість заморожування доменних стін зникає, що приводить до різкого зниження діелектричної проникності [89].

Діелектрична дисперсія, пов'язана з динамікою доменних стінок у вихідних та дейтерованих кристалах DMAAlS, детально описана в [15].

Розглянемо вплив ізоморфного заміщення іона металу на частотну залежність діелектричних параметрів (діелектричну проникність) та його прояв на діаграмах Коула-Коула.

Для вихідних кристалів DMAAlS показано, що чітке відхилення температурної залежності дійсної частини діелектричної проникності від закону Кюрі-Вейса спостерігатиметься лише за відносно низької швидкості зміни температури, що пов'язано з тим, що рух доменних стінок є порівняно інерційним процесом. Частотні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності, отримані при різних умовах зміни температури, чітко відображають вище зазначене явище (рис. 4.1) [90].

У випадку кристалів  $DMAAl_{1-x}Cr_xS$  з різною концентрацією хрому навіть при досить низькій швидкості зміни температури ми не спостерігали жодного чіткого плато на температурній залежності дійсної частини діелектричної проникності, характерного для вихідних кристалів DMAAIS, за виключенням тільки згаданих широких максимумів уявної частини діелектричної 4.1.б). поведінка передбачає проникності (рис. Така вищі значення характерного часу відповідного процесу релаксації [67].

На рис. 4.2 та 4.3 наведені частотні залежності  $\varepsilon'$  і  $\varepsilon''$  для DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S. На цих залежностях в області температур, нижчих за  $T_{c}$ , чітко спостерігається діелектрична дисперсія релаксаційного типу, аналогічна до відповідної у вихідному кристалі DMAAlS. Насамперед це стосується відповідних залежностей для кристалу з x = 0,065. Частотна залежність  $\varepsilon'$  виявляє сходинкоподібну поведінку. При охолодженні ці сходинки зміщуються в низькочастотну область, а їхня висота зменшується [90].



Рис. 4.1. Частотні залежності дійсної (а) та уявної частини діелектричної проникності (б) для кристалів DMAAlS, отримані при *T* = 138 К для різних швидкостей зміни температури (чорні трикутники – нагрівання 1К/хв., білі квадрати – охолодження 1 К/хв., чорні квадрати – охолодження 2 К/хв.)

Піки  $\varepsilon''$  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 [90].



Рис. 4.2. Частотні залежності дійсної частини діелектричної проникності при різних температурах для кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S: x = 0,065 (a), x = 0,2 (б)

Дуже подібна поведінка також спостерігалася у випадку вихідних (DMAAlS) та дейтерованих (DMAAlSD) кристалів. На жаль, у випадку DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S можна спостерігати лише частину характерних частотних залежностей дійсної та уявної частини діелектричної проникності. Можна зробити висновок, що часткове заміщення алюмінію іонами хрому викликає істотне збільшення відповідного часу релаксації. Завдяки цьому характерні аномалії діелектричної релаксації – сходинки  $\varepsilon'$  і широкі максимуми  $\varepsilon''$  істотно зміщуються до низьких частот і перекриваються з областю прояву досить високої протонної провідності. У цьому випадку, щоб отримати параметри, які описують динаміку доменних стінок, необхідно аналітично розділити два процеси – діелектричну релаксацію та низькочастотну провідність [67].



Рис. 4.3. Частотні залежності уявної частини діелектричної проникності при різних температурах для кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x = 0,065 (a) та x = 0,2 (б))

Важливу інформацію про природу діелектричних релаксаційних процесів можна отримати на основі аналізу діаграм Коула-Коула [91]. На рис. 4.4 наведено приклади діаграм Коула-Коула для кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S.

Відповідно до наведених вище міркувань, діаграма за температури T = 125 К 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 півкола, характерного, наприклад, для вихідного кристала DMAAIS (див. рис 4.4в для порівняння) [90]. 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 обумовлено певним розподілом часу релаксації, викликаного взаємодією диполів [92].



Рис. 4.4. Діаграми Коула-Коула для DMAAlS у сегнетоелектричній фазі при T = 138 К (а), DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S в сегнетоелектричній фазі при T = 152 К (б) та для кристалів DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S в параелектричній при T = 155 К (в) і сегнетоелектричній фазах при T = 125 К (г). Суцільні лінії відповідають апроксимації з використанням співвідношення (4.1-4.15)

Такий релаксаційний процес можна спостерігати у вузькому діапазоні температур в околі  $T_c$ , оскільки зі зниженням температури у сегнетоелектричній фазі час релаксації  $\tau^-$  зменшується внаслідок зменшення розмірів областей зкорельованих диполів під впливом зростання поляризації і коерцитивного поля. Завдяки цьому область релаксації зміщується в бік вищих частот, і в такому випадку ми спостерігаємо тільки невелику частину відповідної діаграми Коула-Коула. Водночас, низькочастотна ділянка діаграми Коула-Коула аж до повного зникнення при температурі  $T_f$ , де рух доменних

стінок заморожується. Діаграми Коула-Коула для DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S дуже схожі на ті, що притаманні вихідному кристалу [15].

#### 4.2. Аналіз доменної динаміки. Модель Курамото

Для аналізу доменної динаміки можна використати феноменологічну модель [93], яку Курамото запропонував для опису комплексної діелектричної проникності. Модель можна успішно застосувати пояснення для низькочастотної дисперсії у вихідних кристалах DMAAlS та DMAAl $_{0.935}$ Cr $_{0.065}$ S, тоді як у випадку кристалів DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub> необхідно розділити внески від доменної динаміки та низькочастотної провідності. Часи релаксації підлягають нормальному розподілу [15] з температурною залежність Фогеля-Фульхера для кожного часу релаксації. Модель Курамото передбачає певний розподіл часів релаксації. У цьому випадку комплексна діелектрична стала може бути записана як [94]:

$$\mathcal{E}^{*}(w,t) = [\mathcal{E}_{2}(T) - \mathcal{E}_{\infty}(T)]\mathcal{E}_{rel}^{*}(w,T) + \mathcal{E}_{\infty}(T), \qquad (4.1)$$

де релаксаційна частина включає розподіл  $g(\tau,T)$  часів релаксації  $\tau$  [84],

$$\varepsilon_{rel}^*(w,t) = \int_0^\infty \frac{g(\tau,T)}{1+iw\tau} \frac{d\tau}{\tau},$$
(4.2)

які описуються температурною залежністю Фогеля-Фульхера:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\{\frac{E}{T - T_0}\}.$$
(4.3)

Розподіл f(E) енергій активації E, що підлягає закону Фогеля-Фульхера, доцільно вибрати як нормальний розподіл. Разом із  $g(\tau,T) = f(E)(T-T_0)$ , отримаємо:

$$f(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp\{\frac{-(E - E_0)^2}{2\sigma_G^2}\}, \qquad (4.4)$$

$$g(\tau,T) = \frac{T - T_0}{\sqrt{2\pi\sigma_G}} \exp\left\{\frac{-[(T - T_0)(\ln\tau - \ln\tau_0) - E_0]^2}{2{\sigma_G}^2}\right\},$$
 (4.5)

де σ<sub>G</sub> – півширина розподілу, T<sub>0</sub> – температура Фогеля-Фульхера, за якої час релаксації досягає безмежності.

Виконавши заміну:

$$x = \ln \tau \tag{4.6}$$

та позначивши:

$$B(T) = [\varepsilon_2(T) - \varepsilon_\infty(T)] \frac{T - T_0}{\sqrt{2\pi}\sigma_G}, \qquad (4.7)$$

$$C(T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{G}} [T - T_{0}], \qquad (4.8)$$

$$D(T) = \frac{(T - T_0) \ln \tau_0 + E_0}{\sqrt{2}\sigma_G},$$
(4.9)

отримаємо вираз для комплексної діелектричної проникності:

$$\varepsilon_{rel}^{*}(w,t) = \varepsilon_{\infty}(T) + B(T) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-[C(T)x - D(T)]^{2}}}{1 + iwe^{x}} dx.$$
(4.10)

Виділимо дійсну та уявну частини діелектричної проникності:

$$\varepsilon'(w,t) = \varepsilon_{\infty}(T) + B(T) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-[C(T)x - D(T)]^2}}{1 + w^2 e^{2x}} dx, \qquad (4.11)$$

$$\varepsilon''(w,t) = wB(T) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-[C(T)x - D(T)]^2 + x}}{1 + w^2 e^{2x}} dx.$$
(4.12)

Але, як видно із вихідних частотних залежностей і діаграм Коула-Коула, для кристалу DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x=0,2) поведінка уявної частини діелектричної проникності є дещо відмінною від поведінки, зумовленої виключно рухом доменних стінок. Така відмінність найбільше проявляється за низьких частот і може бути пояснена наявністю значної провідності [90].

Використовуючи метод найменших квадратів і процедуру, описану вище, у випадку чистих кристалів DMAAlS та DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S можна отримати такі важливі параметри, як температура Фогеля-Фульхера  $T_0$ , час релаксації при нескінченній температурі  $\tau_0$  та середні значення  $E_0$  та дисперсії  $\sigma_G$  для розподілу енергій активації [67].

У випадку DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S частотний діапазон провідності, який описується квазі-вертикальною лінією на діаграмі Коула-Коула (рис. 4.4б), чітко відокремлений від області дисперсії, пов'язаної з динамікою доменних стінок [67].

У випадку кристалів DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S ситуація ускладнюється, оскільки процес релаксації в області низьких частот перекривається з низькочастотною провідністю.

Як відомо, уявна частина діелектричної проникності, зумовлена провідністю, обернено пропорційна до частоти. Припускаючи, що внески у діелектричну дисперсію, зумовлені рухом доменних стінок і провідністю σ, є незалежними, можна запропонувати такі співвідношення для опису діелектричної дисперсії:

$$\varepsilon_{npoo}^{"} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 w}, \qquad (4.13)$$

$$\varepsilon'(w,t) = \varepsilon_{\infty}(T) + B(T) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-[C(T)x - D(T)]^2}}{1 + w^2 e^{2x}} dx, \qquad (4.14)$$

$$\mathcal{E}''(w,t) = \frac{K}{w} + wB(T) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-[C(T)x - D(T)]^2 + x}}{1 + w^2 e^{2x}} dx, \qquad (4.15)$$

де 
$$K = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$$

Опрацьовуючи частотні залежності дійсної та уявної частини методом Левенберга-Марквардта [95] із використанням рівнянь (4.14) і (4.15), можна знайти параметри діелектричного релаксаційного процесу.

На рис. 4.5. наведено приклад апроксимації дійсної частини діелектричної проникності з використанням формули (4.14). На рис.4.6 наведені результати апроксимації уявної частини діелектричної проникності з використанням формули (4.15) за різних температур [90].

#### Таблиця 4.1

1 1			-	
Концентрація Cr	σ (K)	<i>T</i> <sub>0</sub> , (K)	$\tau_{0}\left(c ight)$	$E_0$ (eB)
x=0	10,3	116,0	5,80×10 <sup>-7</sup>	5,4×10 <sup>-3</sup>
<i>x</i> =0,065	29,8	126,0	1,07×10 <sup>-5</sup>	7,4×10 <sup>-3</sup>
<i>x</i> =0,2	23,5	113,1	2,95×10 <sup>-5</sup>	8,5×10 <sup>-3</sup>

Параметри динаміки доменних стінок кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S



Рис. 4.5. Апроксимація частотної залежності дійсної частини діелектричної проникності для кристала DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x=0,2) із використанням формули (4.14) за температури: T = 135 K

Екстраполяційні криві, отримані таким чином (неперервна лінія на рис. 4.5, 4.6), відповідають чистому процесу діелектричної релаксації, пов'язаному з динамікою доменних стінок. Вони дуже схожі з експериментально отриманими частотними залежностями для кристалів DMAAlS і DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S [90].

На основі лінійної апроксимації температурних змін параметрів *C* та *D* (рис. 4.7) можна отримати важливі параметри динаміки доменних стінок для кристалів DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S (табл. 4.1).

Шляхом вилучення впливу провідності за допомогою екстраполяції, можна отримати діаграми Коула-Коула для випадку чистого процесу діелектричної релаксації, пов'язаної з динамікою доменних стінок (рис. 4.8) [90].



Рис. 4.6. Апроксимація частотної залежності уявної частини діелектричної проникності для кристала DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (*x*=0,2) з використанням формули (4.15) за температур: а – *T* = 135 K; б – *T* = 140 K

Ці діаграми подібно до випадку кристалів DMAAlS та DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S істотно асиметричні, що відображає відповідний розподіл часу релаксації.

Параметри процесу діелектричної релаксації для DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S були розраховані з використанням звичайної процедури без вилучення внеску провідності аналогічно до випадку вихідного кристала DMAAlS [84] (табл. 4.1).



Рис. 4.7. Лінійна апроксимація температурної залежності параметрів *C* і *D* для кристала DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x=0,2): а – *C*; б – *D* 

Порівняння цих параметрів засвідчує, що тверді розчини з хромом характеризується більшими значеннями часу релаксації та енергії активації та ширшим розподілом енергії активації порівняно з вихідними кристалами DMAAIS [67].



Рис. 4.8. Результати апроксимацій діаграм Коула-Коула для кристалу DMAAl<sub>1-</sub>  $_x$ Cr<sub>x</sub>S (*x*=0,2) за температур: а – *T* = 135 K; б – *T* = 140 K

Такий висновок досить добре узгоджується з запропонованою моделлю зміщення температури ФП при заміщенні алюмінію хромом [84]. Дійсно, іони хрому з лігандами, в ролі яких виступають молекули води, можуть розглядатися як джерела локального електричного поля, що приводить до утворення більш масивних дипольних кластерів в околі сегнетоелектричного ФП. Це у свою чергу зумовлює зростання часу релаксації та розширення області розподілу значень енергії активації.

#### 4.3. Протонна провідність у кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S

На основі проведених досліджень також отримані параметри, що описують протонну провідність. Дійсно, у виразі для уявної частини діелектричної проникності ми врахували член [15]:

$$K = \frac{\sigma}{\varepsilon_0}$$
, тобто  $\sigma = K \varepsilon_0$ .

На його основі легко можна отримати температурну залежність провідності для цього кристала. Більше того, записавши добре відомий вираз для іонної провідності з теорії твердотільних діелектриків [90]

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_A}{kT}},\tag{4.16}$$

де  $E_A$  – енергія активації,  $\sigma_0$  – передекспоненційний фактор, можна знайти енергію активації провідності.

Виникнення протонної провідності може бути викликане перенесенням заряду поодинокими протонами і структурними групами, наприклад, іонами оксоніуму H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Ще одним типом провідності є механізм Ґроттхуса. Він ґрунтується на двох процесах. Це – зміщення протона вздовж водневого зв'язку і передача протона із заданого зв'язку до наступного.

Такий механізм реалізується у споріднених до DMAAlS кристалах  $(NH_3C_2H_5)_2CuCl_4$  (EACC), які мають шарувату структуру. Неорганічні шари формуються октаедрами CuCl<sub>6</sub>. Між цими шарами розміщені ланцюги алкіламонієвих груп. Ці групи утворюють з іонами хлору водневі зв'язки: N–H...Cl. У таких зв'язках протон може займати дві різні позиції уздовж лінії N-H...Cl. Також важливим є те, що органічні групи можуть займати дві просторові позиції, при цьому утворюючи водневі зв'язки з різними іонами хлору. В такому випадку групи EA можуть переорієнтовуватись між цими положеннями [66].

Для виникнення протонної провідності необхідні вакансії протонів у місцях, де мав би бути водневий зв'язок. За наявності електричного поля протон може переміщуватись вздовж водневого зв'язку і далі перестрибувати на наступний такий зв'язок. Таке перестрибування зумовлює перерозподіл зарядів, що в свою чергу приводить до переорієнтації іонів на 180 градусів. Отже, знову утворюється розподіл протонів як на початку процесу, що передбачає подальше переміщення протона вздовж напряму поля. Переорієнтація груп  $NH_3$  на  $180^\circ$  є необхідною умовою виникнення протонної провідності. В протилежному випадку перехід протона на сусідній зв'язок зумовлює виникнення локального електричного поля, що компенсує зовнішнє поле. Якщо ж відбувається переорієнтація груп  $NH_3$ , то таке поле руйнується і виникає провідність [66].

Ще один механізм провідності зв'язаний з перенесенням протонів молекулами «носіїв» вздовж порожнин в структурі речовини. Таким носієм може служити молекула води. Якщо до неї приєднається протон, то утвориться іон оксоніуму (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>, який під дією електричного поля буде переміщуватися. Таке може відбуватися, наприклад, коли молекули води входять в кристалічну структуру як «кристалізаційна вода» або потрапляють з атмосфери [96].

Як випливає з рис. 4.9, згідно зі співвідношенням (4.16) логарифм провідності дійсно лінійно залежить від 1/*T*. За таких обставин з тангенса кута нахилу цієї логарифмічної залежності можна знайти енергію активації провідності:

$$\frac{E_{A}}{k_{0}} = \frac{\Delta(\ln\sigma)}{\Delta(1/T)} \Longrightarrow E_{A} = \frac{\Delta(\ln\sigma)}{\Delta(1/T)}k_{0}.$$
(4.17)



Рис. 4.9. Температурна залежність електричної провідності (a) і лінійна апроксимація оберненої температурної залежності логарифма провідності для кристала DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (*x*=0,2)

Для того, щоб у певному матеріалі була можливою протонна провідність за механізмом Гроттхуса необхідно, щоб енергія активації провідності  $E_A \ge U + E_b$ , де U – енергія, необхідна для переорієнтації молекули (іона),  $E_b$  – енергетичний бар'єр між двома водневими зв'язками. Відповідна енергія активації провідності становить:  $E_A$ =0,46 еВ. Енергія U, необхідна для переорієнтації

молекули у сегнетоелектричній фазі, це, по своїй суті те саме, що й енергія активації  $E_0$ , яка була визначена на основі аналізу діелектричної дисперсії, зумовленої доменною динамікою. Як видно з табл.4.1,  $E_0=U=0,0085$  еВ [90].

Зважаючи на те, що у споріднених кристалах величина  $E_{E}$  зазвичай є істотно меншою за 0,4 еВ [66, 67, 96], доцільно припустити, що протонна провідність у кристалах DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S подібно до випадку з чистими кристалами DMAAlS, грунтується на механізмі Гроттхуса [67, 90]. Отримане для кристалів DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S значення енергії активації  $E_{A}$  також є характерним для протонної провідності такого типу.

#### Висновки до розділу 4

1. Проведене порівняльне вивчення діелектричної дисперсії кристалів DMAAlS та DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S в області існування сегнетоелектричної фази у широкому діапазоні частот. В результаті проведених досліджень у кристалах DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S виявлено дві 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<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S.
 подальшим підвищенням концентрації Cr<sup>3+</sup> до 20% ці параметри зменшуються. Час релаксації та енергія активації збільшуються з підвищенням концентрації іонів Cr<sup>3+</sup>.

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<sup>3+</sup>.

5. Показано, що кристали DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S мають значну протонну провідність. Можна зробити висновок, що подібно до випадку з вихідними кристалами DMAAlS, реалізується провідність, в основі якої лежить механізм Гроттхуса.

#### РОЗДІЛ 5

## ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga)

### 5.1. Порівняльний аналіз спектрів поглинання кристалів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga)

Зважаючи на присутність у структурі твердих розчинів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga) хромофорних груп, що включають іони хрому, важливу інформацію щодо структури метал-гідратних комплексів можна отримати на основі аналізу спектрів поглинання. Для уточнення енергетичної діаграми іонів  $Cr^{3+}$ , впроваджених у структуру кристалів DMAAlS і DMAGaS, було отримано спектри поглинання при кімнатній температурі та проведено віднесення смуг до відповідних енергетичних переходів. Згадані спектри у видимій області, отримані при кімнатній температурі (сегнетоеластична фаза), наведені на рис.5.1.



Рис. 5.1. Неполяризовані спектри поглинання кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (*x*=0,2) і DMAGa<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (*x*=0,065), отримані при кімнатній температурі

Враховуючи, що раніше були проведені спектральні дослідження кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S з x=0,065, тут подані дані для зразків з x=0,2. Ці спектри містять порівняно широкі асиметричні смуги, що свідчить про їхню складну структуру. Різниця в інтенсивності смуг відображає лише більшу концентрацію хрому в сполуці з Me = Al порівняно з Me = Ga. Тому пояснення смуг поглинання для обох типів сполук є дуже подібним [97].



Рис. 5.2. Спектри поглинання кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S, отримані з використанням світла, поляризованого вздовж різних кристалографічних напрямів – *a* (a), *b* (б),*c* (в)

На рис. 5.2 наведені поляризовані спектри поглинання кристала DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S. Отримані спектри мають близькі величини коефіцієнта поглинання та положення смуг поглинання. Плеохроїзм дуже незначний. Крім цього необхідно взяти до уваги, що в моноклінних кристалах напрями кристалофізичних осей змінюються з температурою, а отже неможливо однозначно задати поляризацію. За таких обставин доцільно було досліджувати спектри поглинання в неполяризованому світлі [97].



Рис. 5.3. Температурна еволюція спектрів поглинання кристала DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S

Температурна еволюція спектрів поглинання кристала DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S наведена на рис.5.3. Положення смуг поглинання практично не залежить від температури, тоді як їхня напівширина трохи зменшується при охолодженні. З іншого боку, інтенсивність смуг значно залежить від температури. Наприклад, охолодженні в температурному діапазоні сегнетоеластичної при фази (T > 153 K) інтенсивність смуг поглинання зменшується, тоді як нижче від  $T_{c}$ інтенсивність стає значно вищою [97]. Це явище пов'язане з деформацією комплексів  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  залежно від температури. Це означає, що комплекси [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> чутливі до ФП з сегнетоеластичної в сегнетоелектричну фазу. Ясно, що характер і ступінь деформації істотно змінюються при T<sub>c</sub>. Це підтверджує припущення про те, що комплекси [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, впроваджені в кристал, є зручними зондами, чутливими до мінімальних змін його структури [50]. Ідентифікація смуг поглинання була проведена на основі теорії кристалічного поля з врахуванням електрон-електронного відштовхування для *d*-електронів.

Відомо [8-9, 98], що у сегнетоеластичній фазі кристала DMAAlS іони Al<sup>3+</sup> розташовані в центрі симетрії і оточені октаедром з шести молекул води. Можна припустити, що структура DMAMe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>S буде нагадувати структуру вихідного кристала. Її можна зобразити як показано на рис. 5.4 [87]. Тому при подальшому аналізі оптичних спектрів октаедричну симетрію  $O_h$  доцільно прийняти як вихідну симетрію позиції для іонів Cr<sup>3+</sup>, що заміщають іони Al<sup>3+</sup>. Тим не менше, як випливає з наших експериментальних даних, реальна симетрія октаедра [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> є істотно нижчою, оскільки смуги є асиметричними, що передбачає зняття виродження енергетичних рівнів.



Рис. 5.4. Структура кристалів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga)

Дійсно, як випливає з аналізу спектрів поглинання [23], октаедр  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ є щонайменше тетрагонально спотворений з симетрією  $D_{4h}$ .

5.2. Інтерпретація спектрів поглинання кристалів DMAMe<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Cr<sub>x</sub>S(Me=Al, Ga) на основі теорії кристалічного поля з врахуванням електрон-електронного відштовхування

За аналогією з діаграмою розщеплення енергетичних рівнів іона  $Cr^{3+}$  в рубіні [99,100] можна побудувати відповідну кореляційну діаграму для енергетичних рівнів іона  $Cr^{3+}$  в кристалі DMAAlS (рис. 5.5).



Рис. 5.5. Кореляційна діаграма енергетичних рівнів для іона Cr<sup>3+</sup>

Спектри поглинання при кімнатній температурі дозволяють уточнити енергетичну діаграму іонів Cr<sup>3+</sup> у кристалах DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (рис.5.6). Співставляючи експериментальні величини розщеплення енергетичних рівнів з

відповідними параметрами, отриманими на основі аналізу діаграми Сугано-Танабе, отримуємо добру кореляцію між цими величинами. (табл. 5.1 і 5.2) [46]. Електронні переходи  ${}^{4}A_{2g}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{2g}({}^{4}F)$ ,  ${}^{4}A_{2g}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{1g}({}^{4}F)$  і  ${}^{4}A_{2g}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{1g}({}^{4}P)$  заборонені за парністю, але дозволені за спіном. Високий коефіцієнт поглинання при енергії, вищій за 5,5 еВ, у обох типах сполук відповідає відносно інтенсивній смузі перенесення заряду. Заборонені за спіном електронні переходи між рівнями з різною мультиплетністю практично не проявляються в спектрах [97].

Таблиця 5.1

Енергії переходів між рівнями іона Cr<sup>3+</sup> у кристалі DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S, отримані на основі спектрів поглинання та аналізу діаграми Сугано-Танабе

Електронний перехід	Експериментальні дані, eB (см <sup>-1</sup> )	Обчислені дані, еВ (см-1)
${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{2g}$	2,193 (17685)	2,193 (17685)
${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{2}T_{2g}$	2,561 (20640)	2,561 (20640)
${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{1g}$	3,057 (24655)	2,96 (23870)
${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}P)$	4,75 (38305)	4,73 (38145)

На основі аналізу спектрів внутрішньоіонного поглинання іона  $Cr^{3+}$  в кристалах DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S з використанням співвідношень (див. Розділ 1, п. 1.4.2) теорії кристалічного поля для іона  $d^3$  в октаедричному оточенні [101] розраховано параметр кристалічного поля поля Dq та параметри Рака *B* і *C* для обох кристалів. Параметр кристалічного поля Dq, який характеризує величину розщеплення енергетичних рівнів в полі лігандів, безпосередньо пов'язаний з положенням смуги, яка відповідає за перехід з основного стану  ${}^4A_2({}^4F)$  на рівень  ${}^4T_2({}^4F)$ :
$$Dq = \frac{E({}^{4}T_{2}) - E({}^{4}A_{2})}{10}$$
(5.1)

Параметр *Dq* дає інформацію про відстань *а* між іоном хрому і лігандами:

$$Dq = \frac{ze^2 \left\langle r^4 \right\rangle}{6a^5} \quad , \tag{5.2}$$

де *r* – середня відстань між ядрами металу та *d*-електроном.

Також за значеннями енергій переходів  ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{2}({}^{4}F)$  та  ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F)$  можна визначити параметри Рака, які характеризують величину розщеплення рівнів завдяки електрон-електронній взаємодії. Зв'язок між Dq і B задається співвідношенням [101]:

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15 \cdot (x-8)}{x^2 - 10x},$$
(5.3)

де параметр х визначається з рівняння :

$$x = \frac{E\left({}^{4}T_{1}\right) - E\left({}^{4}T_{2}\right)}{Dq}$$
(5.4)

Оцінка параметра *C* може бути здійснена з використанням значення енергії переходу з основного стану на рівень  ${}^{2}E$  або на рівень  ${}^{2}T_{2}({}^{2}G)$ . Знаючи силу кристалічного поля *Dq* та параметр *B*, з рівняння з [101] визначимо параметр *C*:

$$C = \frac{E\left[{}^{2}T_{2}\left({}^{2}G\right)\right] - E\left[{}^{4}A_{2}\left({}^{4}F\right)\right]}{5} - 2Dq - 3B + \frac{17B^{2}}{50Dq}.$$
(5.5)

Таблиця 5.2

Енергії переходів між рівнями іона  $Cr^{3+}$  в кристалі DMAGa<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S, отримані на основі спектрів поглинання та аналізу діаграми Сугано-Танабе

Електронний	Експериментальні дані,	Обчислені дані, еВ (см-1)	
перехід	eB (см <sup>-1</sup> )		
${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{2g}$	2,238 (18050)	2,238 (18050)	
${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{2}T_{2g}$	2,551 (20570)	2,551 (20570)	
${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{1g}$	3,069 (24750)	3,084 (24870)	
${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}P)$	4,83 (38950)	4,87 (39275)	



Рис. 5.6. Схема енергетичних рівнів іона  $Cr^{3+}$ : a – вільний іон,  $\delta$  – іон в кубічному полі; в – спектр поглинання DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x=0,2) і DMAGa<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x=0,065)

У таблиці 5.3 наведені дані цих розрахунків для кристалів DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S та DMAGa<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S, які порівнюються з даними для кристалів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S з x = 0,065, отриманими іншими авторами [10, 102].

Порівняння цих даних свідчить про невелику різницю значень Dq та B як для кристалів DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S, так і DMAGa<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S. Можна зауважити, що тверді розчини DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S вищою концентрацією 3 хрому характеризуються нижчим значенням параметра кристалічного поля, що пов'язано з більшою середньою відстанню метал-ліганд порівняно з випадком кристалів DMAMe<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S (Ga, Al). Параметр C однаковий для обох кристалів DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S та DMAGa<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S. Незначні відмінності між результатами двох досліджень можуть бути пов'язані з дещо різною реальною концентрацією іона Cr<sup>3+</sup> у зразках, досліджених різними групами. З іншого боку, практично всі параметри, що описують кристалічне поле, а також електронно-електронне відштовхування, виявилися досить близькими для всіх розглянутих сполук. Крім того, аналізовані спектри також виглядають дуже схожими. Можна зробити висновок, що октаедри  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  є дуже подібними у розглянутих кристалах DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S як за розмірами, так і характером спотворень [50].

#### Таблиця 5.3

Кристал	$Dq, cm^{-1}$	$B, \mathrm{cm}^{-1}$	$C, \operatorname{cm}^{-1}$	B/C
DMAAl <sub>0,935</sub> Cr <sub>0,065</sub> S	1866 [10]	652 [10]	3101 [10]	0,21 [10]
DMAAl <sub>0,8</sub> Cr <sub>0,2</sub> S	1769	694	3009	0,23
	1807	653	2968	0,22
DMAGa <sub>0,935</sub> Cr <sub>0,065</sub> S	1758 [102]	734 [102]	2968 [102]	0,24 [102]

Параметри кристалічного поля та параметри Рака для кристалів DMAMe<sub>1-</sub>

$_{\rm x}Cr_{\rm x}S$	(Me =	Al,	Ga)
-----------------------	-------	-----	-----

На рис. 5.7 зображена діаграма Сугано-Танабе для співвідношення *B/C*=0,23. Отриманні величини розщеплення енергетичних рівнів добре корелюють з параметрами, отриманими на основі аналізу діаграми Сугано-Танабе (див. таблиці 5.1, 5.2). Висновок про помітне спотворення форми октаедричного метал-гідратного комплексу в DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me = Al, Ga), зроблений на основі досліджень спектрів поглинання, підтверджується даними комбінаційного розсіяння світла [97].



Рис. 5.7. Діаграма Сугано-Танабе для співвідношення В/С=0,23

Як видно зі спектрів поглинання цих сполук (рис.5.1-5.3,5.6), вони характеризуються широкою смугою поглинання з максимумом при  $\lambda = 565$  нм і півшириною більше 130 нм. Це означає, що при використанні як джерела збудження гелій-неонового лазера з довжиною хвилі генерації  $\lambda = 632,8$  нм, можна очікувати реалізації резонансного КР. У цьому випадку передбачається, що смуги, які відповідають коливанням іонів Cr<sup>3+</sup> та його лігандів, повинні бути найбільш інтенсивними. За таких умов порівняння спектра резонансного комбінаційного розсіювання кристала з хромом та спектру КРС вихідного кристала DMAAIS дозволяє виокремити коливання всередині метал-гідратного комплексу, що неможливо було виконати в попередніх дослідженнях [22].

5.3. Спектри КРС кристалів DMAAlS, DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S, DMAGa<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S

Спектри КРС кристалів DMAGa<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S були отримані при кімнатній температурі (сегнетоеластична фаза) для різних геометрій експерименту (рис.5.8).



Рис. 5.8. Спектри КРС для DMAGa<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x=0,065) для різних геометрій експерименту

Беручи до уваги, що всі розглянуті кристали відносяться до моноклінної симетрії при цій температурі, коректний вибір поляризації світла не є простим, оскільки кристалографічні осі змінюють свою орієнтацію з температурою. Ось чому, крім звичайних геометрій експерименту, ми також використовували «змішані» геометрії, такі як X(YX)Y+X(YZ)Y, коли розсіяне світло аналізується без поляризатора. У цьому випадку навіть дуже слабкі смуги будуть проявлятись у спектрі КРС [97].

Як відомо з рентгеноструктурних досліджень [8-9, 98], вихідні кристали DMAGaS та DMAAlS є ізоструктурними. Тому при аналізі отриманих спектрів КРС кристалів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga) можна скористатися даними

досліджень коливних спектрів кристалів DMAAlS [22] та DMAAl<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S [84]. Ідентифікація смуг у спектрах КРС DMAGa<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S наведена в табл. 5.4.

Використовуючи дані рентгеноструктурних досліджень [8-9, 98] для DMAMeS (Me = Al, Ga), в першому наближенні, можна отримати інформацію про структуру кристалу DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S із наступним встановленням просторової групи симетрії. Кристалографічні дані дозволяють розмістити фрагменти структури по наступних кристалографічних позиціях групи  $C_{2h}^{5}$ . Чотири іони SO<sub>4</sub> займають чотириразову позицію загального положення. Октаедрично координований молекулами води іон Me<sup>3+</sup>(Cr<sup>3+</sup>) утворює комплекс [Me(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, який знаходиться в одній із чотирьох дворазових центросиметричних позицій ( $C_i$ ). Іони DMA у відповідності до хімічної формули також повинні займати центросиметричну позицію. Проте, оскільки власна симетрія комплексу DMA є  $C_{2v}$ , то розміщення цих іонів в центросиметричній позиції кристалічної гратки з симетрією  $C_{2h}^{5}$  можливо лише при їхньому орієнтаційному розвпорядкуванні.

Смуги, яку відповідають коливанням підгратки  $(SO_4)^{2^{\circ}}$ , а також коливанням органічного комплексу, легко ідентифікувати за частотами коливань вільного іона в порівнянні з даними спектроскопії ІЧ та КРС кристалів DMAAIS [103]. Інтенсивна смуга при 986 см<sup>-1</sup> буде пов'язана з симетричним валентним коливанням v<sub>1</sub>. Асиметричне валентне коливання представлено в спектрах широкою смугою 1093 см<sup>-1</sup>. Деформаційна мода  $v_2^s$  представлена відносно інтенсивною лінією 464 см<sup>-1</sup>; смуга 630 см<sup>-1</sup> (632 см<sup>-1</sup>), що відповідає деформаційній моді  $v_4^s$ , найчіткіше проявляється при геометріях екперименту X(ZX)Y+X(ZZ)Y та X(YX)Y+X(YZ)Y. Враховуючи, що в спектрах КРС активні тільки моди v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub> та v<sub>5</sub>, що відповідають метал-гідратним октаедрам, можна зробити висновок, що метал-гідратні комплекси мають центр інверсії. Цей висновок також вірний і для комплексів [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. За таких обставин факторгруповий аналіз їхніх внутрішніх коливань матиме вигляд, наведений у табл. 5.5 [97].

115

Ідентифікація смуг у спектрах КРС кристала DMAGa<sub>0,935</sub>Cr<sub>0,065</sub>S, отриманих

Хвильс	ві числа,	CM <sup>-1</sup>			
X(YX)Y X	X(YZ)Y	X(ZX)Y+	X(ZX)Y+	X(YX)Y + X(YZ)Y	Тип колирания
	(12)1	X(YZ)Y	X(YY)Z		
48	56	53	53	52	-
76	79	82	79	79	
107	110	113	107	110	— коливання
234	231	234	234	235	(крутильні СН <sub>3</sub> )
234	231	234	234		τ CH <sub>3</sub>
308	300	304	304	303	ν <sub>5</sub> (Cr-H <sub>2</sub> O)
353	-	-	-	-	v <sub>5</sub> (Ga-H <sub>2</sub> O)
392	395	393	392	388	δ(NC <sub>2</sub> )
463	464	468	465	462	$\nu_2^{s}[\delta(SO_4)]^{2-*}$
523	-	-	523	521	v <sub>1</sub> (Cr–H <sub>2</sub> O)
592	604	-	605	602	$v_4^{s}[\delta(SO_4)]^{2}$
633	-	-	632	630	$v_4^{s}[\delta(SO_4)]^{2}$
879	878	879	881	879	v <sub>s</sub> (C-N)
986	984	990	986	985	$v_1^{s}[v(SO_4)]^{2}$
-	1016	1020	1016	1017	v <sub>as</sub> (C-N)
-	-	1045	-	1042	<i>r</i> (CH <sub>3</sub> )
1098	1093	1094	1092	1092	$v_3^{s}(SO)^{2-}$
-	-	-	1118	1120	<i>r</i> (CH <sub>3</sub> )

при різних геометріях

За таких обставин коливання при 234, 235 і 268 см<sup>-1</sup> можна віднести до крутильних  $\tau$  CH<sub>3</sub>, при 388 та 392 см<sup>-1</sup> – до  $\delta$ (NC<sub>2</sub>), при 865-884 см<sup>-1</sup> – до v<sub>s</sub>(C-N), при 1016-1027 см<sup>-1</sup> – до v<sub>as</sub> (C-N) і при 1045, 1042, 1118 та 1120 см<sup>-1</sup> – до  $r(CH_3)$ .

На основі порівняльного дослідження спектрів КРС (рис. 5.9) [97] виявлено істотне спотворення октаедричного комплексу  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  в кристалах DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me = Al, Ga). Проведена ідентифікація коливань, що відповідають комплексу Me-(OH)<sub>6</sub> (табл. 5.6), підтвердила моноклінну симетрію усіх досліджених кристалів [50].

#### Таблиця 5.5



Рис. 5.9. Спектри КРС кристалів DMAAlS (Y(XY)Z), DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S (Z(YY)X + Z(YZ)X), DMAGa<sub>0.935</sub>Cr<sub>0.065</sub>S (X(YX)Y + X(YZ)Y)

## Таблиця 5.6

Хвильові числа, см-1				Тип коливання
DMAGa	$_{0,935}Cr_{0,065}S$	DMAAIS D	MAAl <sub>0,8</sub> Cr <sub>0,2</sub> S	
X(YX)Y	X(YX)Y+X(YZ	)Y (XY)Z Z	Z(YY)X + Z(YZ)X	
48	56	-	-	
76	79	-	-	ґраткові
107	110	-	-	коливання
		130	139	
234	231	-	-	(крутильні СН <sub>3</sub> )
-	-	268	-	τ CH <sub>3</sub>
308	303		325	v <sub>5</sub> (Cr-H <sub>2</sub> O)
-	-	341	-	$v_5$ (Al-H <sub>2</sub> O)
353	-	-	-	$v_5$ (Ga-H <sub>2</sub> O)
392	388	-	-	δ(NC <sub>2</sub> )
-	-	431	438	$v_5$ (Me-H <sub>2</sub> O)
463	462		464	$\nu_2^{s}[\delta(SO_4)]$
-	-	472	-	$\nu_2^{s}[\delta(SO_4)]$
	-	487	485	$v_1$ (Al–H <sub>2</sub> O)
523	521	-	521	v <sub>1</sub> (Cr–H <sub>2</sub> O)
592		-	-	v <sub>1</sub> (Cr–H <sub>2</sub> O)
	602	614	618	$\nu_4{}^{s}[\delta(SO_4)]^{2}$
633	630	-	-	$\nu_4{}^{s}[\delta(SO_4)]^{2}$
879	879	884	865	v <sub>s</sub> (C-N)
986	985	994	985	$v_1^{s}[v(SO_4)]^{2-}$
-	1017	1027	-	v <sub>as</sub> (C-N)
1098	1092	-	1095	$v_3^{s}(SO)^{2-}$

# Віднесення смуг у спектрах КРС кристалів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S

Порівняльний аналіз даних абсорбційної і молекулярної спектроскопії дає змогу зробити висновки про будь-які мінімальні зміни метал-гідратних комплексів. Дані абсорбційної спектроскопії свідчать, що сегнетоелектричний ФП в кристалі DMAAl<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>S супроводжується значною зміною інтенсивності смуг поглинання. При охолодженні в межах сегнетоеластичної фази (T > 153K) інтенсивність смуг поглинання зменшується, тоді як нижче Т<sub>с</sub> вона стає значно вищою [97]. 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 відбору. Така поведінка пов'язана зі значною деформацією правилами  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ комплексу та навіть відхиленням його симетрії віл центросиметричного стану при переході в сегнетоелектричну фазу [50,97].

#### Висновки до розділу 5

1. На основі проведених досліджень встановлено, що комплекси іонів Cr<sup>3+</sup> виявилися зручними зондами для дослідження процесів передачі енергії та особливостей кристалічної структури, зокрема, її змін при фазових переходах у кристалах DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga), що дозволило суттєво доповнити дані попередніх оптико-спектральних досліджень.

2. Детальний аналіз спектрів поглинання кристалів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga) дозволив уточнити енергетичну діаграму іонів  $Cr^{3+}$  в октаедричній координації та розрахувати параметри кристалічного поля та параметрів Рака.

3. Встановлено, що комплекси  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  в усіх досліджуваних кристалах мають помітно спотворену октаедричну форму. Визначені параметри, які описують кристалічне поле, а також електронно-електронне відштовхування, виявилися дуже близькими для всіх розглянутих сполук. Це дозволяє зробити висновок про те, що октаедри  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  в розглянутих кристалах DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S характеризуються дуже близькими розмірами (відстанями метал-ліганд) і навіть подібним характером спотворень. Такий висновок підтверджується даними досліджень комбінаційного розсіяння світла.

Відповідно до проведеного аналізу симетрії, всі метал-гідратні комплекси в досліджених твердих розчинах та у вихідних кристалах мають центр інверсії при кімнатній температурі.

4. Сегнетоелектричний фазовий перехід в кристалі DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>S супроводжується значною зміною інтенсивності смуг поглинання. При охолодженні в межах сегнетоеластичної фази (T > 153 K) інтенсивність смуг поглинання 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 правил відбору. З врахуванням даних спектроскопії КРС можна зробити висновок, що така поведінка пов'язана зі значною деформацією комплексу [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> та навіть відхиленням його симетрії від центросиметричної при переході в сегнетоелектричну фазу.

#### ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень впливу ізоморфного заміщення іона металу на електрофізичні, магнітні і оптико-спектральні властивості твердих розчинів DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S можна зробити такі висновки:

1. Встановлено, що монокристали DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>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.

Встановлено умови, за яких на поверхні монокристалів DMAAl<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>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 DMAAIS 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (x = 0,065; 0,20) зі значною магнітоелектричною взаємодією та продемонстровано можливість модифікації величини та зміни знаку коефіцієнта такої взаємодії шляхом варіації концентрації Cr<sup>3+</sup>. 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 Сг 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S. Виявлений ефект зумовлений тим, що іони хрому генерують виникнення локальних деформацій ефект які через п'єзоелектричний впливають на гратки, 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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S. Це пояснюється ближчими розмірами іонів Cr<sup>3+</sup> і Ga<sup>3+</sup> на відміну від випадку пари  $Cr^{3+}$  і  $Al^{3+}$ .

Запропоновано модель, яка пояснює нетривіальну 6. 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 утворення масивних дипольних кластерів околі приводять до В 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<sup>3+</sup>.

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<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S 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.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Rudyk V. Phase Transitions and Photoinduced Non-Linear Optics in TEA- $CoCl_2Br_2$  Nanocrystallites / V. Rudyk, I. Kityk, V. Kapustianyk, K. Ozga // Ferroelectrics. – 2006. – V. 330. – P. 19 – 24.

 Piasecki M. Non-linear Optical Monitoring of Melting Processes in (TEA)– CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Ferroelectric Nanocrystallites Incorporated into Polymer Matrices / M. Piasecki, I.V. Kityk, P. Bragiel, K. Ozga, V. Kapustianyk, B. Sahraoui // Chemical Physics Letters. – 2006. – V. 433. – P. 136 – 139.

 Kityk I.V. Synthesis and Properties of nm-sized Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> Single Crystals Embedded in Photopolymeric Host / I.V. Kityk, R.I. Merwinskii, J. Kasperczyk, S. Jossi // Mater. Lett. – 1996. – V. 27. – P. 233–237.

4. Ramtolli F. Nonlinear Optical Properties of ZnS Nanocrystals Incorporated within the Polyvinyl Alcohol Photopolymer Matrices/ F. Ramtolli, G. Saccinni // Cryst. Res. Technol. – 2002. – V. 37. – P. 1325–1330.

Kapustianyk V. Nanoferroics: New Effects, Properties, Possibilities /
 V.Kapustianyk // Journal of Physical Studies. – 2013. – V. 17, No 3. – P. 1702-1723.

6. Капустяник В. Б. Фізика кристалічних фероїків з органічним катіоном /
В. Б. Капустяник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2006. –
439 с.

Андреев Е. Ф. Фазовые переходы в кристалле диметиламмонийгаллийсульфата / Е. Ф. Андреев, В. М. Варикаш, Л. А. Шувалов // Изв. АН СССР, Сер. физ. – 1991. – Т. 55, № 3. – С. 572-574.

8. Pietraszko A. Crystal Structures of  $(CH_3)_2NH_2Al(SO_4)_2\times 6H_2O$ ,  $(CH_3)_2NH_2Ga(SO_4)_2\times 6H_2O$  and  $(CH_3)_2NH_2Al(S_{0,89}Se_{0,11}O_4)_2\times 6H_2O$  / A. Pietraszko, K. Lukaszewicz, L. F. Kirpichnikova // Polish J. Chem. – 1993. – V. 67. – P. 1877– 1884.

9. Kazimirov V. Yu. Investigation of Ferroelectric Phase Transition in DMAAS Crystals: Neutron Diffraction, Neutron Spectroscopy, Theoretical Model / V. Yu. Kazimirov, V. A. Sarin, M. B. Smirnov, L. A. Shuvalov // Ferroelectrics. – 2004. – V. 299. – P. 59 – 73. 10. W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, W. Pisarski, D. Podsiadla, Z. Czapla. Optical Spectroscopy of Chromium Doped  $NH_2(CH_3)_2X(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (X=Al, Ga) Single Crystals // Journal of Molecular Structure. – 1998. – T. 450. – P. 219 – 222.

 Торгашев В. И. Спектры комбинационного рассеяния света кристалла диметиламмонийалюминийсульфата гексагидрата и его дейтерированного аналога / В. И. Торгашев, Ю. И. Юзюк, Л. Ф. Кирпичникова [и др.] // Кристаллография. – 1991. – Т. 36, №3. – С. 677. – 685.

 Kapustianik V. Dielectric and Electrooptic Properties of the DMAMeS Crystals in the Region of Low Temperature Phases / V. Kapustianik, S. Sveleba, I. Stasyuk, O. Velychko, Z. Czapla, R. Tchukvinskyi // Phys. Stat. Sol. (b). – 2001. – V. 228. – P. 785–798.

13. Kapustianik V. Glassy State in the Ferroics with Hydrogen Bonds /
V. Kapustianik, I. Polovinko, S. Kaluza // Phys. Stat. Sol. (a). – 1996. – V.153. – P.
117–122.

14. Vlokh O.G. Influence of Domain Structure on Electro- and Piezooptic Properties of NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O Crystals / O.G. Vlokh V.B. Kapustianik,
I.I. Polovinko, E.F. Andreyev, V.M. Varikash, L.A. Shuvalov // Ferroelectrics. – 1990. – V. 111. – P. 333-337.

15. Kapustianik V. Anomalous Dielectric Behaviour of  $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2 \times 6H_2O$ Crystals in the Ferroelectric Phase / V. Kapustianik, M. Fally, H. Kabelka, H. Warhanek // J. Phys.: Condens. Mat. – 1997. – V. 9. – P.723–733.

16. Nakamura E. Anomalous Dielectric Behaviour of  $KH_2PO_4$  Type Crystals in the Ferroelectric Phase / E. Nakamura // Ferroelectrics. – 1992. – V. 135. – P. 237–247.

17. Dacko S. On the Phase Transitions in DMAAS and DMAGaS / S. Dacko,
Z. Czapla // Ferroelectrics. – 1996. – V. 185. – P. 143–146.

 Kapustianik, V. Dielectric and Spectral Properties of DMAAS Ferroelectric Crystals Doped with Chromium / V. Kapustianik, Z. Czapla, R. Tchukvinskyi, A. Batiuk, Yu. Eliyachevskyy, Yu. Korchak, V. Rudyk // Phys. Status Solidi. – 2004. – V.201. – P.139–147. 19. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. – Киев: Вища школа, 1980. – 400 с.

20. Kapustianik V. B. Dielectric Relaxation and Anomalous Electric Conductivity of (NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> Crystals / V.B. Kapustianik, H. Kabelka, H. Warhanek, A. Fuith // Phys. Stat. Sol. (a). – 1996. – V. 155. – P. 95–113.

21. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х частях / Э. Ливер – М.: Мир, 1987. Т. 1 – 491 с.; Т. 2 – 443 с.

22. Капустяник В. Оптико–спектральні методи в науково-технічній експертизі /
В. Капустяник, В. Мокрий. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка,
2004. – 207 с.

23. Torgashev V.I. Raman Spectra  $CH_3NH_2Al(SO_4)_2 \times 12H_2O$ of and  $(CH_3)_2NH_2Al(SO_4)_2\times 6H_2O$ Crystals / V.I. Torgashev, Yu.I. Yuzyuk, L.F. Kirpichnikova, L.A. Shuvalov // Ferroelectrics. - 1990. - V. 110. - P. 13-20.

24. Свердлов Л.М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов. – М.: Наука, 1970. – 559 с.

25. Тобиас Р.С. Применение спектров комбинационного рассеяния / Тобиас Р.С., Конингстайн И.А., Мортенсен О.С. и др.; Под ред. Андерсона А. – М.: Мир, 1977. – 586 с.

26. Carreira L.A. Raman and Infrared Spectra and Structures of the Aluminate Ions / L.A. Carreira, V.A. Maroni, S.W. Swain, R.C. Plumb // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 45.– P. 2216–2220.

27. Smirnov M.B. Polar and Vibrational Properties of Dimethylammonium Cation and Orientation Ordering in the Ferroelectric Phase Transitition in a DMAAS Ferroelectric-ferroelastic Crystals / M.B. Smirnov, I.S. Ignat'ev, V.Yu. Kazimirov, L.A. Shuvalov // Crystallography Reports. – 1999. – V. 44. – P. 98–105.

28. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества / М.М. Сущинский – М.: Наука, 1981. – 184 с.

29. Fiebig M. Revival of the Magnetoelectric Effect / M Fiebig // J. Phys. Appl. Phys. - 2005. - V. 38. - P. 123 - 152.

30. Cheong S.-W. Multiferroics: a Magnetic Twist for Ferroelectricity / S.-W.Cheong, M. Mostovoy // Nat. Mater. – 2007. – V.6. – P. 13–20.

31. Bibes M. Multiferroics: Towards a Magnetoelectric Memory / M. Bibes,
A. Barthélémy //Nat. Mater. - 2008. - V. 7. - P. 425-426.

32. Binek C. Magnetoelectronics with Magnetoelectrics / C. Binek, B. Doudin //
J. Phys. Condens. Matter. - 2005. - V. 17. - P. 39 - 44.

33. Bogani L. Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets / L. Bogani,
W. Wernsdorfer // Nat. Mater. - 2008. - V. 7. - P. 179–186.

34. Loboda N., Kapustianyk V., Kundys B. Magnetic Properties and Magnetoelectric Interactions in the New Multiferroics  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  // Abstracts of IX International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICPYS LTP-2018) with International Participation, June 4 - 8, 2018, Kharkiv, Ukraine, P.80.

35. Scott J. F. Applications of Magnetoelectrics / J. F. Scott // J. Mater. Chem. – 2012. – V. 22. – P. 4567-4574.

36. Catalan G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / G. Catalan, J. F. Scott // Adv. Mater. – 2009. – V. 21. – P. 2463-2485.

37. Eerenstein W. Multiferroic and Magnetoelectric Materials / W. Eerenstein,
N. D. Mathur, J. F. Scott // Nature. – 2006. – V. 442. – P. 759-765.

38. Scott J. F. Room-Temperature Multiferroic Magnetoelectrics / J. F. Scott // NPG Asia Mater. – 2013. – V. 5. – P. e72.

39. Singh K. Effect of Coupled Ferroelectric and Antiferromagnetic Fluctuations on Dielectric Anomalies in Spin Induced Multiferroics / K. Singh, B. Kundys, M. Poienar, C. Simon // J. Phys. Condens. Matter. – 2010. – V. 22. – P. 445901.

40. Keeney L. Magnetic Field Induced Ferroelectric Switching in Multiferroic Aurivillius Phase Thin Films at Room Temperature / L. Keeney, T Maity, M. Schmidt, A. Amann, N. Deepak, N. Petkov, S. Roy, M. E. Pemble, R. W. Whatmore // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. V. 96. – P. 2339 – 2357.

41. Mukherjee S. Room Temperature Nanoscale Ferroelectricity in Magnetoelectric GaFeO<sub>3</sub> Epitaxial Thin Films / S. Mukherjee, A. Roy, S. Auluck, R. Prasad, R. Gupta, A. Garg // Phys. Rev. Lett. – 2013. – V. 111. – P. 087601.

42. Wang J. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures / J. Wang,
J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland,
V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe,
M. Wuttig, R. Ramesh // Science. - 2003. - V. 299. - P. 1719 - 1722.

43. Scott J. F. Multiferroic Magnetoelectric Fluorides: Why are There so Many Magnetic Ferroelectrics? / J. F. Scott , R. Blinc // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – V. 23. – P. 113202.

44. Chen A. A New Class of Room-Temperature Multiferroic Thin Films with Bismuth-Based Supercell Structure / A. Chen, H. Zhou, Z. Bi, Y. Zhu, Z. Luo, A. Bayraktaroglu, J. Phillips, E. Choi, J. L. MacManus-Driscoll, S. J. Pennycook, J. Narayan, Q. Jia, X. Zhang, H. Wang // Adv. Mater. – 2013. – V. 25. – 1028-1032.

45. Blinc R. Magnetism in Multiferroic Pb5Cr3F19 / R. Blinc, P. Cevc, G. Tavcar,
B. Zemva, V. Laguta, Z. Trontelj, M. Jagodic, D. Pajic, A. Balcytis, J. F. Scott //
Phys. Rev. B. - 2012. - V. 85. - P. 054419.

46. Huang B. Importing Spontaneous Polarization into a Heisenberg Ferromagnet for a Potential Single-phase Multiferroic/ B. Huang, B.-Y. Wang, Z.-Y. Du, W. Xue, W.-J. Xu, Y.-J. Su, W.-X. Zhang, M.-H. Zeng, X.-M. Chen //J. Mater. Chem . – 2016. – V. 4. – P. 8704–8710.

47. Zhang W. Ferroelectric Metal–Organic Frameworks / W. Zhang, R.-G. Xiong // Chem. Rev. – 2012. – V. 112. – P. 1163–1195.

48. Xu W.-J. A Molecular Perovskite with Switchable Coordination Bonds for High-Temperature Multiaxial Ferroelectrics / W.-J. Xu, P.-F. Li, Y.-Y. Tang et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 6369–6375.

49. Mon M. Postsynthetic Approach for the Rational Design of Chiral Ferroelectric Metal–Organic Frameworks / M. Mon, J. Ferrando-Soria, M. Verdaguer et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 8098–8101.

50. Ostapenko N. (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  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (Me = Al, Ga) Ferroelectrics //Abstracts of 6th Internetional Seminar «Properties of Ferroelectric and Superionic Systems» PFSS-VI, 17-18 November 2016, Uzhhorod, Ukraine, P. 29 - 30.

51. Fu D.-W. Diisopropylammonium Chloride: A Ferroelectric Organic Salt with a High Phase Transition Temperature and Practical Utilization Level of Spontaneous Polarization / D.-W. Fu, W. Zhang , H.-L. Cai , J.- Z. Ge , Y. Zhang , R.-G. Xiong et al. // Adv. Mater. 2011. – V. 23. – P. 5658–5662.

52. Fu D.-W. Supramolecular Bola-Like Ferroelectric: 4-Methoxyanilinium Tetrafluoroborate-18-Crown-6 / D.-W. Fu, W. Zhang, H.-L. Cai et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – P. 12780–12786.

53. Fu D.-W. 4-methoxyanilinium Perrhenate 18-Crown-6: A New Ferroelectric with Order Originating in Swinglike Motion Slowing Down / D.-W. Fu, H.-L. Cai, S.-H. Li, et al // Phys. Rev. Lett. – 2013. – V. 110. – P. 257601.

54. Fu D.-W. Diisopropylammonium Bromide is a High-Temperature Molecular Ferroelectric Crystal / D.-W. Fu, H.-L. Cai ,Y. Liu et al. // Science. – 2013. – V. 339. – P. 425–428.

55. Zhang W.-Y. Optoelectronic Duple Bistable Switches: A Bulk Molecular Single Crystal and Unidirectional Ultraflexible Thin Film Based on Imidazolium Fluorochromate / W.-Y. Zhang, Q. Ye, D.-W. Fu, R.-G. Xiong // Adv. Funct. Mater. – 2017. – V. 27. – P. 1603945–1603953.

56. Jain P. Multiferroic Behavior Associated with an Order–Disorder Hydrogen Bonding Transition in Metal–Organic Frameworks (MOFs) with the Perovskite  $ABX_3$  Architecture / P. Jain, V. Ramachandran, R.-J. Clark et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. –V. 131. – P. 13625–13627.

57. Cui H. Ferroelectric Porous Molecular Crystal,  $[Mn_3(HCOO)_6](C_2H_5OH)$ , Exhibiting Ferrimagnetic Transition / H. Cui, Z. Wang, K. Takahashi et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 15074–15075. 58. Gomez-Aguirre L. C. Magnetic Ordering-Induced Multiferroic Behavior in [CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>][Co(HCOO)<sub>3</sub>] Metal–Organic Framework / L. C. Gomez-Aguirre, B. Pato-Doldán, J. Mira et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – V. 138. – P. 1122–1125.

59. Li P.-F. Unprecedented Ferroelectric–Antiferroelectric–Paraelectric Phase Transitions Discovered in an Organic–Inorganic Hybrid Perovskite / P.-F. Li, W.-Q. Liao, Y.-Y. Tang et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 8752–8757.

60. Tian Y. Cross Coupling Between Electric and Magnetic Orders in a Multiferroic Metal-Organic Framework / Y. Tian, A. Stroppa, Y. Chai et al. // Sci. Rep. – 2014. – V. 4. – P. 6062.

61. Fu D.-W. A Multiferroic Perdeutero Metal-Organic Framework / D.-W. Fu,
W. Zhang, H.-L. Cai et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50. – P. 11947– 11951.

62. Ramesh R. Materials Science: Emerging Routes to Multiferroics / R. Ramesh // Nature. – 2009. – V. 461. – P. 1218–1219.

63. Li W. Chemically Diverse and Multifunctional Hybrid Organic-Inorganic Perovskites / W. Li, Z. Wang, F. Deschler et al. // Nat. Rev. Mater. – 2017. –V. 2. – P. 201699.

64. Остапенко Н. (Лобода Н.), Рудик В., Еліяшевський Ю., Капустяник В., Чапля З., Васьків А. Діелектрична дисперсія в кристалах DMAAS: Cr<sup>3+</sup> в околі сегнетоелектричного фазового переходу // Тези доп. на міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, 18-20 травня 2011 року, Львів, Україна, С.А. 28.

65. Kapustianik V. B. Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge in the  $A_2BX_4$  Type Compounds with Organic Cation / V. B. Kapustianik // Phys. Status Solid B. – 1997. – V. 204. – P. 877 – 887.

66. Kundys B. Multiferroicity and Hydrogen-Bond Ordering in (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>
Featuring Dominant Ferromagnetic Interactions / B. Kundys, A. Lappas, M. Viret,
V. Kapustianyk, V. Rudyk, S. Semak, Ch. Simon, I. Bakaimi // Phys. Rev. B. – 2010.
– V. 81. – P. 224434.

67. 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  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  Ferroelectrics // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18 - 20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine, P1-11.

68. Stucky G. D. The Crystal and Molecular Structure of Tetraethylammonium Tetrachloronickelate (II) / G. D. Stucky, J. B. Folkers, T. J. Kistenmacher // Acta Crystallogr. – 1967. – V. 23. – P. 1064 – 1070.

69. Gesi K. Effect of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions in Tetraethylammonium Tetrahalogenometallic Compounds / K. Gesi // Ferroelectrics. – 1994. – V. 159. – P. 49 – 54.

70. Kapustianik V. B. Phase Transitions in New Crystal of  $(N(C_2H_5)_4)_2ZnBr_4 / V. B. Kapustianik, O. G. Vlokh, V. I. Mokryi, I. I. Polovinko, S. A. Sveleba, // Ukr. Phys. J. – 1990. – V. 35. – P. 1854–1856.$ 

71. Di Sante D. Tuning the Ferroelectric Polarization in a Multiferroic Metal-Organic
Framework / D. Di Sante, A. Stroppa, P. Jain, S. Picozzi // J. Am. Chem. Soc. – 2013.
V. 135. – P. 18126–18130.

72. Лобода Н.А., Капустяник В.Б. Вплив ізоморфного заміщення іонів металу на доменну структуру і морфологію поверхні монокристалів  $[NH_2(CH_3)_2]Al_{0,8}Cr_{0,2}(SO_4)_2 \times 6H_2O$  // Тези доп. на міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018, 15-17 травня 2018 року, Львів, Україна, С 4.

73. Kirpichnikova L. F. Ferroelectricity in the Dimethylaminaluminiumsulphate
Crystal / L. F. Kirpichnikova, L. A. Shuvalov, N. R. Ivanov, B. N. Prasolov,
E. F. Andreyev. // Ferroelectrics. – 1989. – V. 96. – P. 313–317.

74. Kapustianyk V. Magnetic and Dielectric Properties of [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>CoClBr<sub>3</sub> Solid Solution: a New Potential Multiferroic / V. Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak, B. Kundys // Phys. Status Solidi. – 2015. – V. 252. – P. 1778–1782.

75. Shopa R., Kushnir O., Kapustianyk V., Klymovych Y., Kundys B. Nonlinear Corrections the Electric Susceptibility in Magnetodielectric Multiferroics // Abstracts

of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, August 5-9, 2013, Tokyo, Japan. –P. 25.

76. Macintyre St. A. Magnetic field measurement [Електронний ресурс]. – Режим доступу: Macintyre. «Magnetic Field Measurement.» Copyright 2000 CRC Press LLC. http://www.engnetbase.com.

77. Влох О.Г. Двупреломляющие и пьезооптические свойства кристаллов NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Al(SO<sub>4)2</sub>×6H<sub>2</sub>O / О.Г. Влох, В.Б. Капустяник, И.И. Половинко, С.А. Свелеба, Е.Ф. Андреев, В.М. Варикаш, Л.А. Шувалов // ФТТ. – 1990. – V. 32. – P. 2881-2884.

78. Лобода Н.А. Особливості доменної структури і процесу формування нано- і мікрокристалів на поверхні монокристалів  $[NH_2(CH_3)_2]Al_{0,8}Cr_{0,2}(SO_4)_2 \times 6H_2O / H.A. Лобода, В.Б. Капустяник, Ю.І. Еліяшевський, Б.Я Кулик, Р.Я. Серкіз, З.Чапля, Р.В. Біляк // Journal of Physical Studies. – 2018. – V. 22, No 2. – 2703(7 р.)$ 

79. Bolesta I.M. On the Mechanism of Nanostructure Formation on the Surface of CdI<sub>2</sub> Crystals / I.M. Bolesta, I.N. Rovetskyj, Z.M Yaremko, I.D. Karbovnyk, S.R. Velgosh, M.V. Partyka, V.M. Lesivtsiv // Ukr. J. Phys. – 2015. – V. 60. – P. 1143–1149.

80. Stasyuk I. V. Microscopic Model of Phase Transition in the Crystals of DMAAlS and DMAGaS Type / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // Journal of Physical Studies. – 2000. – V. 4. – P. 92–99.

81. Zachek I.R. Influence of Electric Fields on Dielectric Properties of GPI Ferroelectric / I.R. Zachek, R.R. Levitskii, A.S. Vdovych, I.V. Stasyuk // Condensed Matter Physics. – 2017. – V. 20, No 2. – 23706: 1–17.

82. Kapustianyk V. Phase Transitions and Fundamental Ferroelectric Dispersion in DMAAl<sub>x-1</sub>Cr<sub>x</sub>S Crystals / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, S. Dacko, O. Czupiński, V. Rudyk, R. Serkiz, S. Sereda, S. Semak // Acta Physica Polonica A. – 2015. – V.127. – P.791-794.

83. Kapustianyk V. Comparative Study of Ferroelectric Properties of DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (Me=Al, Ga) Crystals // V. Kapustianyk, Z. Czapla, S. Dacko, V. Rudyk, N. Ostapenko // Ferroelectrics. – 2017. – V. 510. – P. 80-86.

84. Volkel G. Local Order-Disorder Behaviour in  $Cr^{3+}$ -Doped Dimethylammonium Aluminium Sulphate Hexahydrate (DMAAS) Studied by Electron Paramagnetic Resonance / G. Volkel, N. Alsabbagh, R. Bottcher, D. Michel, B. Milsch, Z. Czapla, J. Furtak // J. Phys. Condens. Matter. – 2000. – V.12. – P.4553–4566.

85. Chrabanski R. EPR Study of the Ferroelectric Phase Transition in Chromium Doped DMAAS / R. Chrabanski , M. Janiec, V. Kapustianik // Appl. Magn. Reson. – 2004. – V.27. – P.19–27.

86. Wang W. Magnetoelectric Coupling in the Paramagnetic State of a Metal-Organic
Framework / W. Wang, L.-Q. Yan, J.-Z. Cong, Y.-L. Zhao, F. Wang, S.-P. Shen,
T. Zou, D. Zhang, S.-G. Wang, X.-F. Han, Y. Sun // Scientific Reports. – 2013. –
V. 3. –P. 2024.

87. Kapustianyk V. Tuning a Sign of Magnetoelectric Coupling in Paramagnetic  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  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.

88. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. A. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

89. Fally M. A Dielectric Study of the Domain Freezing in KD<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> / M. Fally,
P. Kubinec, A. Fuith, H. Warhanek, C. Filipi // J. Phys. Condens. Matter. – 1995. –
V.7. – P. 2195–2199.

90. Kapustianyk V. Influence of Isomorphous Substitution of Metal Ion on the Low Frequency Dielectric Dispersion in  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  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.

91. Kapustianik V. Dielectric Properties of  $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2 \times 6H_2O$  Crystals at Low Temperatures / V. Kapustianik, M. Bublyk, I. Polovinko, S. Sveleba, Z. Trybula, E. Andreyev // Phase Transitions. – 1994. – V. 49. – P.231-235.

92. Jonscher A. Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectric Press, 1983.

93. Kuramoto K. Dielectric Dispersion Accompanied with the Domain Freezing in  $KH_2PO_4$  Single Crystal / K. Kuramoto // Journal of the Physical Society of Japan. – 1987. – V. 56. – P.1859 - 1867.

94. Courtens E. Vogel-Fulcher Scaling of the Susceptibility in a Mixed-Crystal Proton Glass / E. Courtens // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 52. – P. 69.

95. Gill P.R., Murray W., Wright M.H. The Levenberg-Marquardt Method / London: Academic Press, 1981. P. 136-137.

96. Proton Conductors. Solid Membranes and Gels-materials and Devices. Edited by Ph. Colomban. – Cambridge, 1992. – P. 581.

97. Ostapenko (Loboda) N. Comparative Study of the Phase Transitions and Spectral Properties of  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (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.

98. Galesic N. Structures of Dimethylammonium Metal (III) Sulfate Hexahydrates (Metal: Al, Cr) / N. Galesic, V. B. Jordanovska // Acta Cryst. – 1992. – V.48. - P.256–258.

99. Матковський А.О. Матеріали квантової електроніки / А.О. Матковський. – Львів: Ліга-Прес, 2000. – 292 с.

100. Archangelskii G.E. Colour Centres in Ruby Crystals / G.E. Archangelskii,
Z.L. Morgenshtern, V.B. Neustruev // Phys. Stat. Sol. – 1967. – V.22. – P. 289–295.

101. Lever A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy / A. B. P. Lever. – Elsevier Science Publ. B.V., Amsterdam 1984. – 493 p.

102. Luci A. Optical Properties of  $LaSr_2Ga_{11}O_{20}$  Crystals Containing  $Cr^{3+}/A$ . Luci, T. Castrignano, U. M. Grassano, M. Casalboni, A. A. Kaminskii // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51. – P. 1490 – 1494.

103. Mahadevan Pillai V.P. Infrared and polarized Raman spectra of  $(CH_3)_2NH_2Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O / V.P.$  Mahadevan Pillai, V.U. Nayar, V.B. Jordanowska// Spectrochimica Acta. – 2000. – V. 56. – P. 887 – 896.

# ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kapustianyk V. Influence of Isomorphous Substitution of Metal Ion on the Low Frequency Dielectric Dispersion in  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  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.

Kapustianyk V. Comparative Study of Ferroelectric Properties of DMAMe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S (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  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  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  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (Me = Al, Ga) Ferroelectrics / N. Ostapenko (Loboda), 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<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Al<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O / H.A. Лобода, В.Б. Капустяник, Ю.І. Еліяшевський, Б.Я Кулик, Р.Я. Серкіз, З.Чапля, Р.В. Біляк // Журнал фізичних досліджень. – 2018. – Т. 22, № 2.– 2703 (7 с).

6. Остапенко (Лобода) Н., Рудик В., Еліяшевський Ю., Капустяник В., Чапля З., Васьків А. Діелектрична дисперсія в кристалах DMAAS:Cr<sup>3+</sup> в околі сегнетоелектричного фазового переходу // Тези доп. на Міжнародній 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  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (Me = Al, Ga) Ferroelectrics. // PFSS-VI, Abstracts of 6th Internetional 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  $[NH_2(CH_3)_2]Al_{0,8}Cr_{0,2}(SO_4)_2 \times 6H_2O$  // Тези доп. на Міжнародній 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  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  // Abstracts of IX International 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  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  Ferroelectrics // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18 - 20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine, P1-11.

11. Loboda N. Influence of Isomorphic Substitution of Metal Ion on Phase Transition and Dielectric Dispersion in DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S Crystals / Loboda N., KapustianykV., Eliyashevskyy Yu., Czapla Z. // Тези доп. на V Всеукраїнській науковопрактичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 25-26 жовтня 2018 року, Луцьк, Україна, C. 33-36.

### АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Остапенко (Лобода) Н., Рудик В., Еліяшевський Ю., Капустяник В., Чапля З., Васьків А. Діелектрична дисперсія в кристалах DMAAS: Cr<sup>3+</sup> в околі сегнетоелектричного фазового переходу // Тези доп. на Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, 18-20 травня 2011 року, Львів, Україна, С.А. 28 – усна доповідь.

2. 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  $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  (Me = Al, Ga) Ferroelectrics. // Abstracts of 6th Internetional Seminar «Properties of Ferroelectric and Superionic Systems» PFSS-VI, 17-18 November 2016, Uzhhorod, Ukraine, P. 29 – 30 – poster report.

3. Лобода Н.А., Капустяник В.Б. Вплив ізоморфного заміщення іонів металу на доменну структуру і морфологію поверхні монокристалів [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Al<sub>0,8</sub>Cr<sub>0,2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O // Тези доп. на Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018, 15-17 травня 2018 року, Львів, Україна, С 4 М – усна доповідь.

4. Loboda N., Kapustianyk V., Kundys B. Magnetic Properties and Magnetoelectric Interactions in the New Multiferroics  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  // Abstracts of IX International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICPYS LTP-2018), June 4 - 8, 2018, Kharkiv, Ukraine, P.80 – oral report.

5. 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  $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$  Ferroelectrics // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18 - 20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine, P1-11 – poster report.

6. Loboda N. Influence of Isomorphic Substitution of Metal Ion on Phase Transition and Dielectric Dispersion in DMAAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>S Crystals / Loboda N., Kapustianyk V.,

Eliyashevskyy Yu., Czapla Z. // Тези доп. на V Всеукраїнській науковопрактичній конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи», 25-26 жовтня 2018 року, Луцьк, Україна, С. 33-36 – усна доповідь.