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

Семак Світлана Ігорівна

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

ДИСЕРТАЦІЯ

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

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.

_____ С. І. Семак

Науковий керівник: Капустяник Володимир Богданович,

доктор фізико-математичних наук, професор

ЛЬВІВ 2020

АНОТАЦІЯ

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

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

Робота присвячена дослідженню впливу катіон-аніонного заміщення, просторової модуляції і розмірних ефектів на кристалічну структуру, діелектричну дисперсію, магнітоелектричні та оптико-спектральні властивості кристалів з алкіламонієвими катіонами і комплексами іонів перехідних металів з метою отримання ефективних сегнетоелектричних (СЕ) і магнітоелектричних (МЕ) матеріалів для функціональної електроніки і комп’ютерної техніки.

У результаті дослідження кристалів $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ ($DMAMe_{1-x}Cr_xS$, Me= Al, Ga) було встановлено закономірності впливу ізоморфного заміщення іону металу на фазові переходи та діелектричні властивості кристалів. Зокрема, за допомогою калориметричних досліджень підтверджено нелінійну залежність температури фазового переходу (ФП) від концентрації хрому у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, а також практично відсутність впливу заміщення іона ґалію хромом на температури ФП у твердих розчинах $DMAGa_{1-x}Cr_xS$.

Отримані та проаналізовані температурно-частотні залежності комплексної діелектричної проникності кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$, які відображають два близькі релаксаційні процеси у СЕ фазі, пов’язані з переорієнтацією групи DMA – фундаментальну діелектричну дисперсію і дисперсію, пов’язану з динамікою доменних стінок. Для аналізу останньої успішно використано модель, запропоновану Курамото, згідно з якою було отримано важливі параметри релаксаційного процесу. Встановлено, що

заміщення ґалію хромом істотно впливає на параметри динаміки доменних стінок, зокрема, приводить до підвищення часу релаксації, енергії активації та півширини гаусіана, що описує розподіл часів релаксації, та до суттєвого зниження температури замороження доменних стінок.

Виявлено вагомий вплив магнітного поля на температурні залежності спонтанної поляризації кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, що дозволило створити матеріал з керованими МЕ властивостями, які можна змінювати шляхом регулювання концентрації хрому у твердому розчині на етапі вирощування кристала. Запропонована феноменологічна теорія для оцінки коефіцієнта МЕ взаємодії в околі СЕ ФП.

Аналіз температурної і польових залежностей намагніченості кристала $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ (EACC) чітко засвідчив ключову роль феромагнітних взаємодій і присутність магнітного ФП при T_c = 10,2 К. На основі досліджень температурних залежностей дисперсії діелектричної проникності та спонтанної поляризації можна зробити висновок, що EACC зазнає ФП у СЕ фазу при T_5 = 247 К. СЕ властивості зберігаються при охолодженні аж до температури 5 К. Продемонстровано, що кристал EACC є магнітним мультифероїком, у якому співіснують спонтанна поляризація і домінуючі феромагнітні взаємодії, при цьому спонтанна поляризація не індукується магнітною спіновою переорієнтацією, а сегнетоелектричне і магнітне впорядкування формуються незалежно.

Виявлено магнітодіелектричний ефект у кристалах $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ (TEACCB-3), який проявляється в суттєвій зміні діелектричної проникності в околі СЕ ФП під впливом магнітного поля. Цей ефект спричинений гальмуванням переорієнтації кобальт-галогенних комплексів у зовнішньому магнітному полі за рахунок магнітного впорядкування іонів Co^{2+}, що веде до зниження спонтанної поляризації і, відповідно, діелектричної проникності.

Розроблено технологію отримання нанокомпозитів на основі нанокристалів (НК) кристалічних фероїків, інкорпорованих у полімерну

матрицю. На основі цієї технології створено п’єзоелектричний перетворювач з нанокомпозитом TEACCB-2 + PMMA в ролі п’єзоелемента, який може бути використаний для генерації і реєстрації акустичних коливань в гігагерцовій області частот. Робочою частотою пристрою можна керувати шляхом зміни розмірів НК на етапі виготовлення п’єзоелемента.

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

Проведено дослідження оптичних спектрів поглинання кристалів DEACC та TEACCB-2 в області внутрішнього поглинання іона кобальту і оптичного краю поглинання. Проведено ідентифікацію смуг внутрішньоіонного поглинання і уточнено енергетичну діаграму іона Co^{2+} у структурі кристалів DEACC і TEACCB-2. На основі аналізу відповідних смуг поглинання та обчислених параметрів Рака і сили кристалічного поля встановлено, що симетрія комплексу $[CoCl_4]^{2-}$ у кристалі DEACC є нижчою від тетраедричної, що підтверджується зняттям виродження відповідних енергетичних рівнів.

Підтверджено існування фазового переходу у сегнетоеластичну фазу при T_1 = 326 К та визначено характеристики доменної структури у кристалі DEACC. На основі аналізу температурної еволюції абсорбційних спектрів, зроблено висновок про термохромний характер цього переходу.

На основі температурних залежностей термічного розширення і температурної еволюції оптико-спектральних параметрів вперше виявлено низькотемпературні аномалії T_2 = 255 К, T_3 = 216 К, T_4 = 165 К, T_5 = 110 К і T_6 = 45 К, які імовірно відповідають раніше невідомим фазовим переходам у кристалі DEACC. За аналогією з іншими фероїками групи A_2MeCl_4 можна припустити, що ці переходи можуть бути пов’язані з упорядкуванням

диетиламонієвих катіонів і переорієнтацією метал-галогенних комплексів (МГК), що супроводжується різним ступенем спотворення останніх і відповідними змінами відстаней метал-ліганд. Ці зміни знаходять своє відображення на температурних залежностях спектрів внутрішньоіонного поглинання.

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

Проведені спектральні дослідження кристалів DEACC і TEACCB-2 свідчать про істотний вплив електрон- (екситон-) фононної взаємодії (ЕФВ) на положення і форму краю оптичного поглинання. Показано, що внаслідок цього в двох високотемпературних фазах ($T > T_2$) обох кристалів низькоенергетичні "хвости" крайових смуг описуються емпіричним правилом Урбаха. Розраховані значення константи σ_0 свідчить про порівняно невелику силу ЕФВ в досліджуваних кристалах, що характерно для крайових смуг перенесення заряду. Справедливість цього висновку підтверджують і розраховані величини ефективних енергій фононів, що беруть участь у формуванні краю поглинання, які відповідають внутрішнім коливанням МГК. Невиконання цього правила в низькотемпературних фазах пов'язане з накладенням двох близько розташованих інтенсивних смуг поглинання різної природи, а саме смуги перенесення заряду (Cl $3p \rightarrow$ Co $3d$) і смуги автолокалізованих екситонів для кристала DEACC та смуги перенесення заряду (Cl $3p$ або Br $4p \rightarrow$ Co $3d$) і смуги внутрішньоінного поглинання для TEACCB-2.

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

ABSTRACT

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

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

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

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

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

the Gaussian describing the relaxation times distribution, and to a significant decrease of the domain walls freezing temperature.

The significant influence of the magnetic field on the temperature dependences of the spontaneous polarization of $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ crystals has been found, that allows to create the material with controlled magnetoelectric properties. The coefficient of magnetoelectric interaction can be changed by variation of the chromium concentration in the solid solution at the stage of crystal growth. The phenomenological theory for estimation of the magnetoelectric coefficient in vicinity of the ferroelectric phase transition temperature is proposed.

The analysis of the temperature and the field dependences of $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ (EACC) crystal magnetization clearly showed the key role of the ferromagnetic interactions in the magnetic phase transition at T_c = 10,2 K. On the basis of study of temperature dependences of the dielectric constant and the spontaneous polarization, one can conclude that EACC undergoes the transition into the ferroelectric phase at T_5 = 247 K. The ferroelectric properties are observed at cooling down to the temperature of 5 K.

It was shown that $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ crystal is a magnetic multiferroic with coexisting of spontaneous polarization and dominant ferromagnetic interactions, herewith the spontaneous polarization is not induced by magnetic spin reorientation, and ferroelectric and magnetic ordering are formed independently.

The magnetodielectric effect was observed in $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ (TEACCB-3) solid solution that manifests itself through the considerable change of the dielectric permettivity near the Curie point induced by the applied magnetic field. This effect is connected with the cobalt-halogen complexes inhibition in magnetic field due to the magnetic ordering of Co^{2+} ions, which leads to decrease of the spontaneous polarization and, accordingly, the dielectric constant.

The technology of creation of the nanocomposites based on the nanocrystals of crystalline ferroics, incorporated into a polymer matrix has been developed. On the basis of this technology, a piezoelectric transducer with a TEACCB-2 + PMMA nanocomposite as a piezoelectric element was created, which can be used for

generation and registration of the acoustical vibrations in a gigahertz frequency region. The operating frequency of the device can be controlled by changing the size of the nanocrystals during the manufacturing of the piezoelectric element.

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

The optical absorption spectra of DEACC and TEACCB-2 crystals in the region of the intraion absorption of the cobalt ion and optical absorption edge were investigated. The identification of the intraion absorption bands was performed and the energy diagram of Co^{2+} ion in DEACC and TEACCB-2 crystals was specified. On the basis of analysis of the corresponding absorption bands and calculated Racah and crystal field parameters, it was found that the symmetry of $[CoCl_4]^{2-}$ complex is lower than tetrahedral, that is confirmed by removal of the certain energy levels degeneration.

Existence of the phase transition into the ferroelastic phase at T_1 = 326 K has been confirmed and the ferroelastic domain structure in DEACC crystal were visualized. On the basis of analysis of the temperature evolution of absorption spectra the thermochromic nature of this transition has been revealed.

For the first time the low temperature anomalies at T_2 = 255 K, T_3 = 216 K, T_4 = 165 K, T_5 = 110 K and T_6 = 45 K were observed in the temperature dependences of thermal dilatation and optical-spectral parameters of DEACC crystal. They were related to the previously unknown phase transitions. By analogy with other ferroics of the A_2MeCl_4 group, we can assume that these transitions can be related to ordering of diethylammonium cations and reorientation of the metal-halogen complexes, that are accompanied by a different degree of distortion of the latter and corresponding changes in the metal-ligand distances. These changes are reflected in the temperature dependences of the intra-ion absorption spectra.

The analysis of the temperature evolution of the absorption spectra of TEACCB crystal confirmed existence of the first-order phase transitions at the temperatures $T_1 = 244$ K and $T_2 = 228$ K (in cooling run). Besides, the additional anomaly corresponding to the early unknown phase transition, probably of the second order, was observed at $T_3 = 200$ K. The detected anomalies of the absorption spectra parameters are related to the change in the degree of deformation of $[CoCl_2Br_2]^{2-}$ complex.

Performed spectral investigations confirmed a strong influence of the electron- (exciton-) phonon interaction (EPI) on the position and shape of the absorption edge both in DEACC and TEACCB-2 crystals. As a result, in two high-temperature phases ($T > T_2$) for both crystals the low energy tails of the edge bands are described by the empirical Urbach's rule. The values of σ_0 constant testify to a quite small strength of the EPI in the investigated crystals that is characteristic of the charge transfer edge bands. The validity of this conclusion is confirmed by the calculated effective energies of phonons participating in formation of the absorption edge corresponding to the internal vibrations of the metal-halogen complex. Nonfulfillment of the Urbach's rule in the low temperature phases would be related to overlapping of the edge bands of different nature, namely of the charge transfer band (Cl 3*p* → Co 3*d*) with the localised exciton band for DEACC crystal and the charge transfer band (Cl *3p* або Br 4*p* → Co 3*d*) with intraion absorption band for TEACCB crystal.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kundys B. Multiferroicity and Hydrogen-bond Ordering in $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Featuring Dominant Ferromagnetic Interactions / B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, **S. Semak**, Ch. Simon, I. Bakaimi // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – Art. 224434. – 6p. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.224434
2. Kapustianyk V. Phase Transition and Fundamental Ferroelectric Dispersion in $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ Crystals / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, S. Dacko, O. Czupinski, V. Rudyk, R. Serkiz, S. Sereda, **S. Semak**. // *Acta Phys. Polonica A* **–** 2015. – V. 127, No 3 – P. 791-794 DOI: https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.791
3. Kapustianyk V. Phase Transitions and Temperature Changes of the Optical Absorption Edge in $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Layered Crystal / V. Kapustianyk, **S. Semak**, P. Demchenko, I. Girnyk, Yu. Eliyashevskyy // *Phase Transitions*. – 2018. – V. 91, No. 7 – P. 715-723 DOI: https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1473578
4. Kapustianyk V. Temperature Evolution of the Intra-ion Absorption Spectra of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystals in the Region of Their Phase Transitions / V. Kapustianyk, **S. Semak**, M. Panasyuk, M. Rudko, V. Rudyk // *Phase Transitions*. – 2019 – V. 92, No. 4 – P. 396-405 DOI: https://doi.org/10.1080/01411594.2019.1591407
5. Kapustianyk V. The Effect of Metal Ion Substitution on the Dielectric Dispersion in $NH_2(CH_3)_2Ga_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals / V. Kapustianyk, **S. Semak**, Yu. Eliyashevskyy, S. Sereda // *Journ. of Phys. Stud.* – 2019. – V. 23, No. 3. – Art. 3706. – 8 p. DOI: https://doi.org/10.30970/jps.23.3706
6. Kapustianyk V. Impact of Phase Transitions on Temperature Evolution of Absorption Spectra and Electron–Phonon Interactions in $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ Crystals / V. B. Kapustianyk, **S. I. Semak**, S. B. Bilchenko, Yu. I. Eliyashevskyy,

Yu. V. Chorniy, P. Yu. Demchenko // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2019 – V. 86, No. 4 – P. 590-596 DOI: https://doi.org/10.1007/s10812-019-00864-8

7. Kapustianyk V. On the Magnetoelectric Effect in Paramagnetic $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals / V. Kapustianyk, N. Loboda, Yu. Eliyashevskyy, **S. Semak** // *Low Temperarure Physics*. – 2019. – V. 45, No. 8 – P. 1045-1052 DOI: https://doi.org/10.1063/1.5116538
8. Kapustianyk V. Magnetodielectric Effect in a New Multiferroic Crystals of Tetraethylammonium Tetrahalogenocobaltate / V. Kapustianyk, **S. Semak**, P. Yonak, B. Kundys, Yu. Chornii // Proceedings of XI-th International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019), September 16 - 18, 2019, Lviv, Ukraine, P. 268-271. DOI: https://doi.org/10.1109/ELIT.2019.8892340
9. Патент на корисну модель № 124018 Україна, МПК H04R 17/00, H04R 17/10, G01N 29/12. 1. Високочастотний п'єзоелектричний перетворювач гігагерцового діапазону. Капустяник В. Б. (UA); Еліяшевський Ю. І. (UA); **Семак С. І.** (UA); Кітик І. В. (PL). № u201711211 Заявл. 16.11.2017 р. Опубл. 12.03.2018, Бюл. №5. Власник ЛНУ імені Івана Франка.
10. Патент на корисну модель № 136618 Україна, МПК H01F 1/00 H01F 1/42 C30B 15/04. Матеріал з керованими магнітоелектричними властивостями. Капустяник В. Б. (UA); Лобода Н. А. (UA) Еліяшевський Ю. І. (UA); **Семак С. І.** (UA); № u201902509 Заявл. 14.03.2019 р. Опубл. 27.08.2019, Бюл. №16. Власник ЛНУ імені Івана Франка.
11. **С. Романишин (Семак)**, В. Капустяник, В. Рудик, І. Кітик, Г. Лях, Л. Лясковський. Діелектричні властивості нанокристалів $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB), інкорпорованих у полімерну матрицю PMMA // Тези доп. Всеукраїнської конференції молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” СММТ-2008. – Київ, Україна, 2008. – С. 210.
12. V. Rudyk, V. Kapustianyk, M. Partyka, I. Kityk, S. Tkaczyk, M. Piasecki, M. Panasyuk, **S. Romanyshyn (Semak)**. Interplay Between Ferroic Nanocrystals

and Polymer Matrix in the Nanocomposites // Abstract of XV-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Szklarska Poreba, Poland, 2009. – P. 26.

13. **S. Romanyshyn (Semak)**, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, M. Panasyuk. Analysis of Low Temperature Phase Transition and Mechanisms of Energy Transfer in DMAGS:Cr^{3+} Crystals by Luminescence Spectroscopy Method // Тези доп. конференції молодих вчених “Фізика низьких температур”. – Харків, Україна, 2009. – С. 68
14. V. Kapustianyk, B. Kundys, M. Viret, V. Rudyk, **S. Semak,** Ch. Simon. Multiferroicity in the Layered $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Crystal and Related Compounds // Abstracts of XVI-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS’10). – Lviv, Ukraine, 2010. – P. 37.
15. **С. Семак**, В. Капустяник, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, А. Васьків, С. Дацко, З. Чапля. Вплив домішки хрому на сегнетоелектричний фазовий перехід і діелектричні властивості кристалічних фероїків DMAMeS (Me=Al, Ga) // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2012. – С. D30.
16. **S. Semak,** V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyi, V. Rudyk, S. Dacko, Z. Czapla. Dielectric Properties of DMAMeS Ferroelectric Crystals Doped by Chromium // Abstracts of III International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2012). – Kharkiv, Ukraine, 2012. – P. P20.
17. **S. Semak**, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyi, V. Rudyk, S. Dacko, Z. Czapla. Influence of Isomorphous Substitution of Metals on the Phase Transitions and Dielectric Properties of DMAMeS (Me=Al, Ga, Cr) Ferroelectrics // Abstracts of 2-nd Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (UPL MFP-2). – Lviv, Ukraine, 2012. – P. 84.
18. V. Kapustianyk, B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Rudyk, **S. Semak**, Ch. Simon, I. Bakaimi. New Class of the Multiferroic Compounds // Abstracts of

the XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, Ukraine, 2012. – P. 23.

19. B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, **S. Semak**, Ch. Simon, A. Bakaimi. Hydrogen Bond Ordering Mediated Multiferroicity in Hybrid Organic-Inorganic Perovskites // Abstracts of 505-th Wilhelm and Else Heraues Seminar: New Routes to Single Phase Multiferroics. – Bad Honnef, Germany, 2012. – P. 51.
20. V. Rudyk, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, **S. Semak**, S. Dacko, B. Kundys, I. Hirnyk, Z. Czapla, S. Sereda. Dielectric Dispersion and Magnetic Properties of DMAAS Ferroic Crystal Doped by Cr^{3+} // Abstacts Book XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Czestochowa, Poland, 2013. – P. 45.
21. С. Більченко, В. Капустяник, **С. Семак.** Температурна еволюція оптичного краю поглинання кристала $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2018. – С. 1.
22. **С. Семак**, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський, С. Середа. Діелектрична дисперсія кристалів $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ в околі сегнетоелектричного фазового переходу // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2018. – С. 7.
23. **S. I. Semak**, V. B. Kapustianyk. Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystal in the Region of Phase Transitions // Abstracts of IX International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS LTP-2018) with International Participation. – Kharkiv, Ukraine, 2018. – P. 97.
24. **S. Semak**, V. Kapustianyk. Structure and Optical Absorption Spectrum of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystal in the Region of Phase Transition // Abstracts of V

Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics. – Uzhhorod, Ukraine, 2018. – P. 77.

25. **С. Семак**, В. Капустяник. Температурна еволюція спектрів поглинання кристалів TEACCB-2 в околі фазових переходів // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2019. – С. B.10.
26. **С. Семак**, В. Капустяник, Ю. Еліяшевсський. Природа магнітоелектричної взаємодії у кристалах $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ // Тези доповідей школи-конференції молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології” (СМФХТ – 2019). – Ужгород, Україна, 2019. – С. 114.

Зміст

ВСТУП 19
РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ З АЛКІЛАМІН-КАТІОНОМ. ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕРОЇКІВ 29
1.1. Фізичні властивості досліджуваних кристалів..... 29
1.1.1. Особливості просторової модуляції структури у кристалічних фероїках 29
1.1.2. Кристалічна структура і фізичні властивості кристалів DMAMeS (Me = Al, Ga, Cr)..... 32
1.1.3. Кристалічна структура і фізичні властивості кристалів $(NH_3C_2H_5)_2CuCl_4$ 36
1.1.4. Фізичні властивості кристалів DEACC і TEACCB 37
1.2. Абсорбційна спектроскопія кристалів з комплексами іонів перехідних металів 39
1.2.1. Основи теорії кристалічного поля 39
1.2.2. Квантово-механічний опис 41
1.2.3. Енергетичні рівні іонів перехідних металів. Діаграми Сугано-Танабе 45
1.2.4. Температурна еволюція оптичного краю поглинання. Емпіричне правило Урбаха 47
1.3. Квантові розмірні ефекти і перспективи застосування наноструктурованих фероїків 49
1.4. Мультифероїки. Магнітоелектричні взаємодії у фероїках 50
Висновки до розділу 1 54
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ПІДГОТОВКИ ЗРАЗКІВ І ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ..... 55
2.1. Методики вирощування і підготовки кристалів до експерименту ... 55

2.2. Дослідження температурних залежностей спектрів поглинання у видимій і ближній ультрафіолетовій областях 57
2.3. Методики дослідження діелектричної дисперсії, спонтанної поляризації і магнітної сприйнятливості 58
2.4. Метод диференціальної скануючої калориметрії 59
2.5. Методика дилатометричних досліджень 61
2.6. Методика рентгеноструктурних досліджень 61
2.7. Стабілізація температури і встановлення температурних режимів.. 62

РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ ІОНА МЕТАЛУ НА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І ДІЕЛЕКТРИЧНУ ДИСПЕРСІЮ КРИСТАЛІВ $DMAMe_{1-x}Cr_xS$. ПРИРОДА МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В КРИСТАЛІ З Me = Al 64
3.1. Вплив ізоморфного заміщення іона металу на фазові переходи у кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ 64
3.2. Вплив ізоморфного заміщення іона металу на діелектричну дисперсію у кристалах $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ 70
3.3. Природа магнітоелектричної взаємодії у кристалах $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ 80
3.4. $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ – матеріал з керованими магнітоелектричними властивостями 91
Висновки до розділу 3 92

РОЗДІЛ 4 ПРИРОДА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНОГО І МАГНІТНОГО ВПОРЯДКУВАННЯ, РОЗМІРНОГО ТА ПАРАМЕТРИЧНИХ ЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ ТА $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_xBr_{1-x}$ 94
4.1. Особливості просторової модуляції структури і магнітні властивості кристалів ЕАСС 95
4.2. Сегнетоелектричні і термохромні властивості кристалів ЕАСС 98
4.3. Магнітодіелектричний ефект у ТЕАССВ-3 106

4.4. Застосування нанокомпозитів на основі кристалів TEACCB-2 у п'єзоелектричних перетворювачах 109

Висновки до розділу 4 112

РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ КАТІОН-АНІОННОГО ЗАМІЩЕННЯ НА СТРУКТУРУ І ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ A_2CoCl_4 114

5.1. Особливості структури кристалів A_2CoCl_4. Доменна структура і прояв фазових переходів у тепловому розширенні кристалів DEACC 115

5.2. Прояв катіон-аніонного заміщення і фазових переходів у абсорбційних спектрах кристалів A_2CoCl_4 119

5.2.1. Аналіз спектрів внутрішньоіонного поглинання кристалів TEACCB-2 і DEACC 119

5.2.2. Температурна еволюція спектрів поглинання кристалів DEACC та TEACCB-2 в околі фазових переходів 128

5.2.3. Порівняльний аналіз температурної еволюції краю поглинання і параметрів електрон-фононної взаємодії у кристалах TEACCB-2 і DEACC 135

Висновки до розділу 5 141

ВИСНОВКИ 143

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 145

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ 157

Перелік умовних скорочень і символів

КП – край поглинання;

ЕФВ – електрон (екситон)-фононна взаємодія;

ПЗ – перенесення заряду;

КрП – кристалічне поле;

МГК – метал-галогенний комплекс;

НК – нанокристал;

ФП – фазовий перехід;

СЕ – сегнетоелектричний;

ПЕ – параелектричний;

АСЕ – антисегнетоелектричний;

МЕ – магнітоелектричний;

Скорочені позначення хімічних формул кристалів та полімерів

DMAMeS – $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2\times6H_2O$, Me = Al, Ga, Cr;

EACC – $[C_2H_5NH_3]_2CuCl_4$;

DEACC – $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CoCl_4$;

TEACCB-2 – $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$;

TEACCB-3 – $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$;

PMMA – поліметилметакрилат.

ВСТУП

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

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

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

матеріалів із застосуванням спектроскопічних методів.

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

Зв’язок з науковими програмами, планами, темами

Ця робота виконана в лабораторіях кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету, Науково-навчального центру “Фрактал” та Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка.

Значна частина результатів отримана в рамках виконання робіт по держбюджетних темах Нт-10П “Багатофункціональні монокристалічні, композитні і наноструктуровані матеріали на основі широкозонних фосфорів і фероїків” (номер державної реєстрації №0115U003254, 2015-2016 рр.), Нт-31П “Інженерія багатофункціональних композитних наноструктурованих матеріалів для електроніки і лазерної техніки” (номер державної реєстрації №0116U001540, 2016-2017 рр.) та Нт-72П “Нове покоління мультифероїків, композитних і наноструктурованих матеріалів для функціональної електроніки і фотоніки” (номер державної реєстрації №0118U003608, 2018-2020 рр.), за якими автор працювала як виконавець.

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

перехідних металів.

Для досягнення поставленої мети розв’язувались такі задачі:

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

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

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

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

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

Наукова новизна отриманих результатів.

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

1. Виявлено і пояснено вплив часткового заміщення іонів Ga^{3+} іонами Cr^{3+} у кристалі $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ на низькочастотну дисперсію діелектричної проникності, пов'язану з динамікою доменних стінок.
2. Запропоновано магнітоелектричний матеріал на основі твердих розчинів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, використання якого дає змогу підвищити коефіцієнт магнітоелектричної взаємодії та керувати його величиною і знаком шляхом зміни концентрації хрому на етапі вирощування кристала.
3. Виявлено співіснування магнітного і електричного впорядкування у кристалі EACC, що дає підстави розглядати його як новий мультифероїк з групи метал-органічних сполук.
4. Виявлено магнітодіелектричний ефект у новому мультифероїку TEACCB-3, який проявляється у суттєвому зниженні діелектричної проникності при внесенні кристала у магнітне поле.
5. Встановлено послідовність фаз у кристалічному фероїку $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CoCl_4$ (DEACC) та характер змін в метал-галогенних комплексах кристалів DEACC та $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB-2) при фазових переходах.
6. Запропоновано принципово нову модель надвисокочастотного п'єзоелектричного перетворювача, який в ролі п'єзоелемента містить нанокомпозит TEACCB-2+PMMA, резонансною робочою частотою якого можна керувати на етапі виготовлення п'єзоелемента шляхом зміни розмірів нанокристалів (НК).

Практичне значення отриманих результатів.

Інноваційний аспект викладених в роботі матеріалів насамперед підтверджується двома отриманими патентами на корисні моделі на основі проведених досліджень.

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

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

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

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

Результати цієї роботи 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".

Особистий внесок.

Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Капустяником В. Б. Результати отримано здобувачем особисто або при її безпосередній участі. Спільно з науковим керівником було здійснено постановку ключових завдань, а також обговорення низки результатів. У співпраці з професором Чаплею З. отримано кристали DMAMeS та проведено частину діелектричних досліджень твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$. Професор Кітик І. В. надав допомогу у виготовленні полімерних композитів з НК TEACCB-2. У співпраці з наук. сп. Кундисом Б. проведені дослідження магнітних властивостей кристалів EACC. Пров. наук. співр. Демченко П. Ю. надав допомогу у проведенні структурних досліджень монокристалів DEACC та TEACCB-2, пров. спец. Гірник І. С. – у дослідженні їхнього термічного розширення. Доц. Еліяшевський Ю.І., зав. лаб. Рудик В. П., інж I кат. Панасюк М. Р. та інж. II кат. Рудко М. С. надали допомогу у проведенні низки оптико-спектральних і діелектричних досліджень та обговоренні отриманих результатів.

На основі всієї сукупності експериментальних даних автором самостійно встановлено загальні закономірності проявів модуляції структури, катіон-аніонного заміщення та розмірних ефектів в оптико-фізичних властивостях кристалічних фероїків з комплексами іонів перехідних металів. В спільних роботах внесок автора в отримані результати є переважаючим і полягає:

- для статей [1, 2, 3] – в підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статей [4, 5, 6] – у проведенні експерименту за участю співавторів, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статей [7, 8] – в аналізі та інтерпретації отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації.

Результати дисертації було апробовано на звітних конференціях

фізичного факультету, семінарах кафедри фізики твердого тіла та Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка, а також на міжнародних та вітчизняних семінарах і конференціях:

- Всеукраїнській конференції молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” СММТ-2008 (Київ, Україна, 2008).
- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2009” (Львів, Україна, 2009).
- XVI Міжнародному семінарі з фізики і хімії твердих тіл – XVI-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS’10) (Львів, Україна, 2010).
- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2012” (Львів, Україна, 2012).
- II Українсько-польсько-литовській конференції з фізики сегнетоелектриків – II Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (Lviv, Ukraine – Львів, Україна, 2012).
- III Міжнародній конференції молодих вчених з фізики низьких температур – III International Conference for Young Scientists on Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2012) (Харків, Україна, 2012).
- Міжнародному науковому семінарі “Нові шляхи до однофазних мультифероїків” – 505-th Wilhelm and Else Heraues Seminar: New Routes to Single Phase Multiferroics (Bad Honnef, Germany, 2012).
- XIX Міжнародному семінарі з фізики і хімії твердих тіл – XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Ченстохова, Польща, 2013).
- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з

теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2018” (Львів, Україна, 2018).

- Міжнародній конференції молодих вчених з фізики низьких температур – IX International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS LTP-2018) (Харків, Україна, 2018).
- V Українсько-польсько-литовській конференції з фізики сегнетоелектриків – V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (Ужгород, Україна, 2018).
- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2019” (Львів, Україна, 2019).
- Школі-конференції молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології” (СМФХТ – 2019) (Ужгород, Україна, 2019).
- XI Міжнародній конференції з електроніки та інформаційних технологій – XIth Scientific and Practical International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT 2019) (Львів, Україна, 2019).

За результатами роботи опубліковано загалом 8 статей у наукових журналах, які входять до наукометричних баз даних “Scopus” та “Web of Science”: дві статті у журналі “Phase Transitions” та по одній у “Acta Physica Polonica A”, “Journal of Physical Studies”, “Journal of Applied Spectroscopy”, “Low Temperature Physics”, “Physical Review B” і “Proceedings of 2019 IEEE XIth Scientific and Practical International Conference ELIT” та два патенти на корисну модель.

Структура та об’єм роботи.

Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та списку використаних джерел.

Перший розділ має оглядовий характер і містить інформацію про особливості структури досліджуваних фероїків та дані про їхні фізичні властивості. У цьому ж розділі висвітлено особливості застосування

абсорбційної спектроскопії для дослідження структурних змін у кристалічних фероїках з комплексами іонів перехідних металів, квантові розмірні ефекти і перспективи застосування наноструктурованих фероїків. Також розглянуто фізичні основи магнітоелектричних взаємодій у мультифероїках.

У другому розділі описані особливості вирощування кристалів, підготовки зразків та методики досліджень, які проводилися у процесі виконання дисертаційної роботи. Сюди відносяться методики вимірювань оптичних спектрів і діелектричних параметрів, рентгеноструктурних, дилатометричних і калориметричних досліджень, а також методика стабілізації температури і встановлення температурних режимів для вимірювання температурних залежностей оптико-фізичних властивостей досліджуваних об’єктів.

Третій розділ присвячений дослідженню впливу ізоморфного заміщення іона металу на фазові переходи та електрофізичні властивості кристалів DMAMeS. Проаналізовано вплив часткового заміщення іона металу іонами хрому на фазові переходи у кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ та низькочастотну діелектричну дисперсію у сегнетоелектричній (СЕ) фазі твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$. Виявлено вплив ізоморфного заміщення іона перехідного металу на параметри дисперсії діелектричної проникності, зумовленої рухом доменних стінок твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$. Встановлено вплив магнітного поля на температурну залежність спонтанної поляризації кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Запропоновано феноменологічну модель для опису магнітоелектричного ефекту у твердих розчинах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

У четвертому розділі наведені результати дослідження магнітних властивостей, особливостей просторової модуляції структури, сегнетоелектричних та термохромних властивостей кристала EACC та впливу магнітного поля на електрофізичні властивості твердого розчину TEACCB-3. Виявлено співіснування магнітного і електричного впорядкування у кристалі EACC, який відноситься до класу метал-органічних сполук, що дає підстави розглядати його як новий мультифероїк. Також виявлено магнітодіелектричний

ефект у кристалі TEACCB-3. Запропоновано застосування НК TEACCB-2, інкорпорованих в полімерну матрицю, у високочастотних п’єзоелектричних перетворювачах гігагерцового діапазону.

У п’ятому розділі наведені результати рентгеноструктурного аналізу та дослідження впливу катіон-аніонного заміщення на структуру і фізичні властивості кристалів групи A_2CoCl_4 методами абсорбційної спектроскопії. Представлено результати дилатометричних досліджень для нового потенційного мультифероїка DEACC, які виявили послідовність фазових переходів (ФП) у кристалі. Проведено детальне дослідження температурної еволюції спектрів поглинання, в тому числі краю оптичного поглинання, що дозволило зробити висновки про характер електрон-фононної взаємодії і структурні зміни у кристалах групи A_2CoCl_4.

РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ З АЛКІЛАМІН-КАТІОНОМ. ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕРОЇКІВ

1.1. Фізичні властивості досліджуваних кристалів

1.1.1. Особливості просторової модуляції структури у кристалічних фероїках

За останні кілька десятиріч сформувався новий науковий напрям, пов’язаний з вивченням речовин із періодичною модульованою структурою, у тому числі з малими періодами просторової модуляції, співмірними, наприклад, з довжиною світлових хвиль і навіть меншими – аж до нанометрів. Дослідження модульованих структур в діелектричних кристалах у певному інтервалі температур з періодом модуляції, що перевищує характерні розміри кристалічної комірки, є одним з найперспективніших напрямів кристалофізики. Це стосується не тільки діелектричних кристалів, але й різних модульованих гелікоїдальних структур у магнітних сполуках. Ця наукова проблема напряму пов’язана з вивченням природи структурних ФП та розробленням технологій створення надґраток, надструктур, які сьогодні широко використовуються.

Про модульовані структури, звичайно, говорять у контексті зі структурними ФП, які індукуються нестабільністю певного типу коливання кристалічної ґратки (м’якої моди) в точках, відмінних від центру зони Бриллюена. Використовуючи апарат теорії груп, Ліфшиц першим показав, що число точок пом’якшення в зоні Бриллюена обмежене і вони займають певні симетричні положення [9]. В результаті конденсації м’якої моди в одній із симетричних точок у кристалі виникає модульована структура, період якої співмірний із розміром елементарної комірки вихідної фази. Переважно виникнення співмірно модульованих структур супроводжується появою макроскопічних однорідних спонтанних величин – електричної поляризації або

механічної деформації. Останні, на відміну від випадку звичайних сегнетоелектриків та сегнетоеластиків, не описують симетрійні зміни при ФП і тому не можуть виступати в ролі параметрів порядку феноменологічної теорії Ландау. Згодом середовища, які володіють такими фазами, отримали в літературі назву невласних сегнетоелектриків та сегнетоеластиків [9, 10].

Незважаючи на те, що концепція м'якої моди не є універсальною і не може бути використаною для опису всіх типів ФП, вона може слугувати наочним критерієм класифікації фазових переходів. Зокрема, якщо довжина хвилі конденсованої м'якої моди нескінченна ($k=0$, $\lambda=2\pi/k=\infty$), то положення атомів всередині елементарної комірки і сам розмір елементарної комірки не змінюється ($a' = a_0$). Такі переходи будуть власними [10].

Якщо довжина хвилі м'якої моди є кратною до параметра елементарної комірки у високотемпературній фазі, то розмір елементарної комірки при ФП змінюється в ціле число разів ($a' = na_0$). Результуюча модуляція буде співмірною з кристалічною ґраткою, а переходи називатимуть невласними [11]. Однак, коли довжина хвилі конденсованої м'якої моди не є цілим кратним до параметра елементарної комірки, то отримана низькотемпературна структура буде неспівмірною з основною кристалічною ґраткою і трансляційна симетрія зникне [12]. Випадки власного, невласного і неспівмірного переходів зображені схематично на рис. 1.1.

Класичним прикладом структур, що володіють як співмірними, так і неспівмірними фазами, є кристали фторберилату амонію $(NH_4)_2BeF_4$ (ФБА), що належать до родини A_2BX_4 і з пониженням температури зазнають переходів із параелектричної фази (D_{2h}^{16} – mmm) в НС фазу при $T_i = 181$ K і далі в сегнетоелектричну фазу (C^9_{2v} – $mm2$) при $T_c = 175$ K [13]. Перехід із вихідної фази в НС фазу зв'язаний з конденсацією м'якої моди поблизу краю зони Бриллюена з хвильовим вектором $\boldsymbol{k}_o = \frac{a^*}{2}(1-\delta)$.

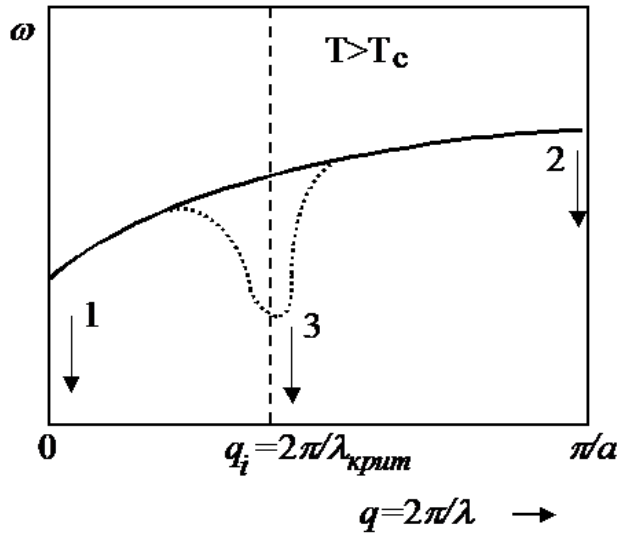


Рис. 1.1 Схематичне представлення випадків власного (*1*), невласного (*2*) і неспівмірного (*3*) фазових переходів (по осі ординат відкладена частота фононів).

Класифікацію ФП такого типу доцільно розглянути на прикладі сегнетоеластиків. Можна виділити два варіанти виникнення спонтанної деформації при сегнетоеластичному ФП: а) деформація сама по собі є параметром порядку або хоча б має таку саму симетрію як параметр порядку, з яким вона білінійно пов’язана; б) симетрія параметра порядку відрізняється від симетрії деформації, але між ними існує така істотна нелінійна взаємодія, що виникнення параметра порядку при ФП супроводжується також виникненням спонтанної деформації. ФП, що відповідають першому варіанту є власними сегнетоеластичними переходами, а переходи, які описуються другим варіантом – невласними. Аналогічним чином можна визначити власні і невласні сегнетоелектричні чи, наприклад, феромагнітні ФП, однак замість спонтанної деформації необхідно розглядати симетрійні аспекти відповідно спонтанної поляризації чи намагнічення [10].

Досліджувані нами кристалічні фероїки характеризуються різними варіантами просторової модуляції структури. Наприклад, кристали DMAMeS (Me = Al, Ga) мають сегнетоелектричне впорядкування нижче від температури T_{c1}, причому спонтанна поляризація є параметром порядку, що означає, що ці

кристали є власними сегнетоелектриками. Водночас вони характеризуються антисегнетоелектричним типом впорядкування, що де-факто означає існування співмірної просторової модуляції структури [14].

Можна також припустити, що часткове ізоморфне заміщення іонів Me іонами хрому у цих кристалах може супроводжуватись формуванням нового варіанту просторової модуляції, зумовленої певним розташуванням іонів хрому по позиціях іонів металу у структурі кристала.

Шаруватому кристалу EACC притаманне одночасно феромагнітне і антиферомагнітне впорядкування при температурах, нижчих за T_c, що теж передбачає формування співмірної модуляції, пов'язаної з орієнтацією спінів [15, 16].

Кристали групи A_2CoX_4 – TEACCB-2 можна вважати невласними сегнетоелектриками. При цьому окремого вивчення заслуговує питання, чи часткове заміщення галогена Cl на Br не може приводити до формування просторово модульованої структури. Кристали TEACCB-3 володіють сегнетоелектричним впорядкуванням нижче T_c та ферімагнітним нижче 8 К, яке передбачає існування просторової модуляції, пов'язаної з орієнтацією спінів [17]. Кристали DEACC, на відміну від розглянутих вище, ще недостатньо досліджені. Тому питання існування різних варіантів просторової модуляцій у їхній структурі залишається відкритим.

1.1.2. Кристалічна структура і фізичні властивості кристалів DMAMeS (Me = Al, Ga, Cr)

Сегнетоелектричні кристали диметиламонійметалсульфату гексагідрату $NH_2(CH_3)_2Me(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me = Al; Ga) ізоструктурні і при кімнатній температурі належать до просторової групи $P112_1/n$ з параметрами кристалічної ґратки, наведеними в таблиці 1.1 [18]. Атоми металу в структурі кристалів DMAMeS розташовані в центрі симетрії і оточені октаедром з молекул води (рис. 1.2). В розупорядкованих катіонах диметиламонію $[(CH_3)_2NH_2]^+$ 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 O…H-O 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 $[(CH_3)_2NH_2]^+$, зв'язуючи один з атомів водню, а другий атом водню не бере участь у формуванні сітки H-зв'язків [19].

Таблиця 1.1 Параметри кристалічної ґратки кристалів DMAMeS

Параметри кристалічної ґратки [18]	DMAAlS	DMAGaS
a, Å	6,403	6,373
b, Å	10,747	10,726
c, Å	11,128	11,367
β, °	100,47	100,86
Z	2	2

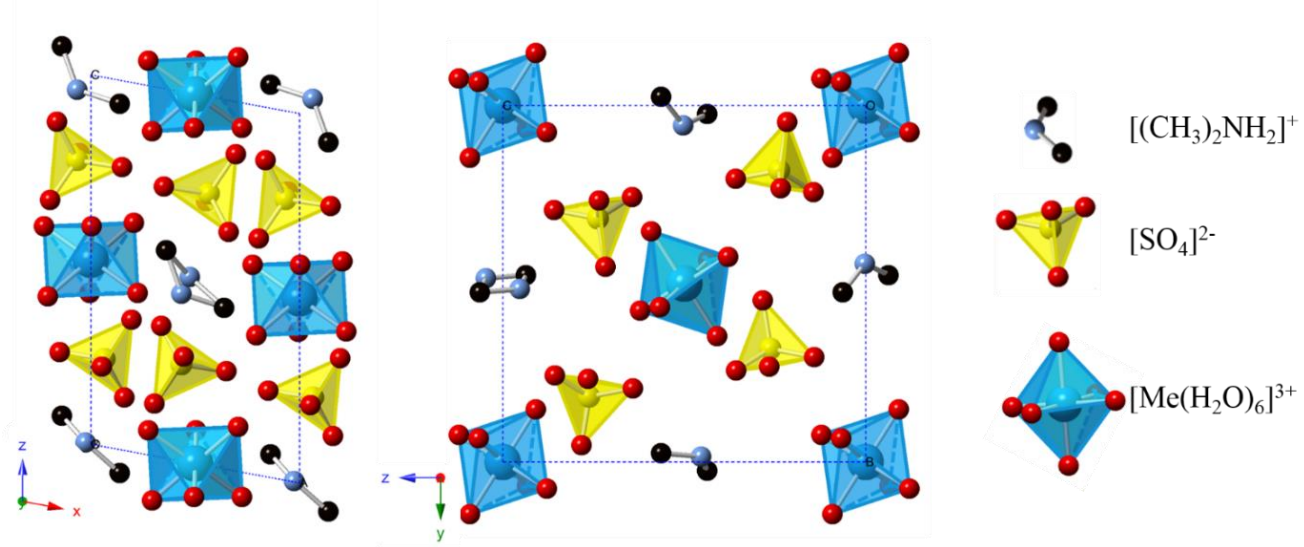


Рис. 1.2 Структура кристалів DMAMeS (Me=Al, Ga, Cr) (для спрощення сприйняття зображення на схемі не показані атоми водню H)

Встановлено, що кристал DMAAlS володіє сегнетоеластичною (СЕласт) і СЕ фазами при температурі, відповідно вищій і нижчій від T_{c1}=152 K

(таблиця 1.2). Також було виявлено аномалії діелектричних і електрооптичних параметрів [10] при температурах T_{c2}=110 К і T_1=75 К. Аномалію при T_1 було віднесено до переходу в антисегнетоелектричну (АСЕ) фазу, а температурний діапазон $T_{c2} \div T_1$ розглядався як область співіснування СЕ і АСЕ фаз. На основі проведених експериментів також показано, що температура T_{c2} може істотно змінюватись (від 95 до 120 К) залежно від умов експерименту і передісторії зразка [10, 20].

Кристали DMAGaS характеризуються наявністю сегнетоеластичної доменної структури у вигляді смуг, що мають симетричне погасання в поляризаційному мікроскопі при кімнатній температурі. Домени спостерігаються на *z*-зрізі кристала [10].

Таблиця 1.2 Послідовність фаз кристалів DMAMeS (Me=Al, Ga)

DMAAlS	АСЕ $\xrightarrow{T\approx75K}$ АСЕ і СЕ $\xrightarrow{T\approx110K}$ СЕ $\xrightarrow{T\approx152K}$ СЕласт
DMAGaS	АСЕ $\xrightarrow{T_{c2}^{н}=119\ K}$ СЕ $\xrightarrow{T_{c1}^{н}=136\ K}$ СЕласт
	АСЕ $\xleftarrow{T_{c2}^{ох}=113\ K}$ СЕ $\xleftarrow{T_{c1}^{ох}=133\ K}$ СЕласт

За даними [21] кристали диметиламонійґалійсульфату 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 I роду (таблиця 1.2). 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 $T_{c1}^{ох}$ = 133 К і $T_{c2}^{ох}$ = 113 К підтверджується також аномальною поведінкою піроелектричного коефіцієнта та даними досліджень температурних

залежностей оптичного двозаломлення [20].

Для визначення природи низькотемпературних ФП у кристалах DMAMeS було детально проаналізовано дані рентгеноструктурного аналізу [18, 19]. Структурні дослідження кристалів DMAMeS (Me=Al, Ga) виявили, що саме впорядкування груп DMA, розташованих у порожнинах ґратки, відповідають за кожний з ФП, тоді як інші структурні зміни можна розглядати як супутні явища. Група NH_2 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 підґраток (елементарна комірка складається з двох трансляційно нееквівалентних груп). Орієнтацію груп можна характеризувати через розташування атомів азоту, що до них належать [19].

Для з'ясування природи структурних змін при фазових переходах в кристалах DMAMeS, насамперед тих, що стосуються метал-гідратної підґратки, доцільно досліджувати кристали DMAMeS, леговані іоном Cr^{3+} [22, 23]. Присутність іонів Cr^{3+} в кристалі DMAAlS завдяки наявності електронних переходів, які проявляються у видимому діапазоні спектра, дозволяє вивчати природу кристалічного поля (КрП) оптико-спектральними методами. В кристалі DMAAlS іони Cr^{3+} заміщують іони Al^{3+}. Рентгеноструктурні дослідження [18] показали, що в параелектричній (ПЕ) фазі іони Al^{3+} є октаедрично координовані шістьма молекулами води, відповідно октаедрична симетрія O_h, як вихідна позиційна симетрія, була прийнята і для іона Cr^{3+}. Проте, як виявилося з проведених досліджень спектрів поглинання [22, 24], октаедр $Me(H_2O)_6^{3+}$ є щонайменше тетрагонально спотворений. Встановлено, що в результаті ізоморфного заміщення іонів металу ($Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$) в кристалі DMAAlS температура переходу в сегнетоелектричну фазу підвищується: T_{c1} = 154 K [6]. В роботі [22, 25] зроблено висновок про внутрішньоцентровий характер фотолюмінесценції в цих кристалах і визначено енергію активації гашення люмінесценції (E_T = 0,146 еВ).

Автори роботи [26] проводили дослідження спектрів люмінесценції кристалів DMAAlS і DMAGaS, легованих іонами Cr^{3+}, при температурі 5°К. Як показав експеримент, спектр кристала DMAGaS:Cr містить чітко розділені дві смуги при 14117 $см^{-1}$ і 14176 $см^{-1}$, тоді як на спектрі DMAAlS:Cr така смуга тільки одна при 14205 $см^{-1}$. Автори інтерпретували ці смуги як переходи зі стану ^2E, розщепленого в КрП з симетрією, нижчою за O_h, що робить кристали групи $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ потенційними об'єктами для застосування у квантовій електроніці.

Дуже важливі дослідження кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ були проведені нещодавно [27] і виявили присутність суттєвої магнітоелектричної взаємодії у цих об'єктах, про що більш детально буде описано у параграфі 1.4.

1.1.3. Кристалічна структура і фізичні властивості кристалів $(NH_3C_2H_5)_2CuCl_4$

Кристал $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ (EACC), що належить до родини фероїків $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ (де Me – двовалентний метал: Mn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+} і Cu^{2+}), має гібридну шарувату структуру типу перовскитів, що містить комплекси іонів перехідних металів і органічні катіони [28-31]. Кристали цієї групи складаються з шарів октаедрів $MeCl_6$ зі спільними кутами. У порожнинах між октаедрами розташовуються групи NH_3 алкіламонієвого катіона, які утворюють сильні водневі зв'язки N-H…Cl. Утворені шари накладаються один на одного, і стягуються Ван-дер-Ваальсівськими силами, що діють між метильними групами.

Кристал EACC є двомірним феромагнетиком і водночас антиферомагнетиком з $T_c = 10{,}2$ К [32] та при кімнатній температурі має орторомбічну структуру з просторовою групою *Pbca* та параметрами кристалічної ґратки $a = 21{,}18$ Å, $b = 7{,}47$ Å і $c = 7{,}35$ Å [33]. Ця сполука зазнає серії структурних ФП [34], які є наслідком як модифікації через вплив ефекту Яна-Теллера, так і механізму орієнтаційного впорядкування органічних ланцюжків етиламонію [28, 35]. Послідовність структурних ФП у режимі

нагрівання для сполуки EACC наведена на рис. 1.3. Високотемпературні ФП типу “впорядкування” пов’язані з реорієнтаційними рухами алкіламонієвих груп в цілому. Ці ланцюги при високих температурах здійснюють перестрибування між чотирма еквівалентними положеннями групи NH_3 в порожнині між атомами хлору. При пониженні температури цей рух поступово заморожується, спричиняючи різні орієнтаційні конфігурації органічних ланцюгів [28].

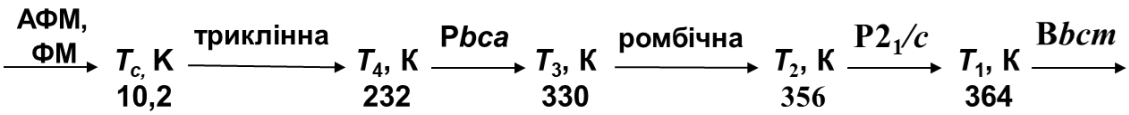


Рис. 1.3 Послідовність фаз сполуки EACC (АФМ – антиферомагнітна фаза, ФМ – феромагнітна фаза)

1.1.4. Фізичні властивості кристалів DEACC і TEACCB

Кристали групи A_2CoX_4 цікаві для дослідників, насамперед завдяки присутності в їхній структурі “магнітного” іона Co^{2+}, що передбачає можливість магнітного упорядкування, а отже робить ці кристали потенційними мультифероїками.

Сполука $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ (DEACC) порівняно нова, тож інформація про неї доволі обмежена. Кристал DEACC має насичене синє забарвлення. Температура плавлення T = 87-88° C [36].

Температурна еволюція спектрів поглинання кристалів DEACC у видимій області досліджувалася раніше в області температур $T = 290 \div 340$ K [37]. Встановлено, що смуги поглинання, що спостерігаються в спектральному діапазоні 1,7 ÷3,0 еВ, пов’язані з внутрішньоіонними переходами $3d^7$ конфігурації іонів Co^{2+}, що спричиняє інтенсивний синій колір кристалів. Отримане положення смуг поглинання характерне для матеріалів з комплексами Co^{2+}. Автори виявили чітку зміну величини кристалічного поля при температурі T_1 = 333 K, що було пов’язано зі зміною ступеня спотворення

метал-галогенного поліедра. Ця зміна температури інтерпретувалася авторами роботи [38] як термохромний фазовий перехід.

Встановлено, що кристал DEACC володіє сегнетоеластичною доменною структурою при кімнатній температурі, яка спостерігається на *c*-зрізі кристала [37]. Ці домени легко переорієнтовуються під дією зовнішніх механічних напружень. Температурна залежність кута між осями оптичних індикатрис сусідніх доменів свідчить про зникнення сегнетоеластичних доменів вище від T_1 = 323 К.

Кристали $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB-2), що також належать до класу кристалічних фероїків A_2CoX_4, відносяться до просторової групи $P4_2/nmc$ [39]. На основі попередніх досліджень [40, 41] відомо, що цей твердий розчин зазнає двох ФП першого роду при T_1 = 246 К і $T_2^{н}$ = 232 К, які проявляються на температурних залежностях діелектричних параметрів.

На основі порівняльного аналізу абсорбційних спектрів кристалів групи A_2CoX_4 (X = Cl, Br) у роботі [41] зроблений висновок, що у структурі TEACCB-2 іони брому частково заміщують іони хлору з утворенням спотворених тетраедрів $CoCl_2Br_2$, а не комплексів $CoCl_4$ і $CoBr_4$. У цій статті наведено спектр поглинання кристала TEACCB-2 при кімнатній температурі, який містить високоінтенсивну смугу в околі 1,9 еВ, що відповідає дозволеному за спіном внутрішньоіонному електронному переходу з основного рівня $^4A_2(^4F)$ на $^4T_1(^4P)$ рівень іона кобальту.

Твердий розчин $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ (TEACCB-3) володіє сегнетоелектричним впорядкуванням при температурах, нижчих за T_c = 258 К, та ферімагнітним впорядкуванням нижче від 8 К [17]. Співіснування цих двох типів впорядкування нижче 8 К дозволяє віднести цей матеріал до рідкісної групи електрично полярних і магнітних сполук.

1.2. Абсорбційна спектроскопія кристалів з комплексами іонів перехідних металів

1.2.1 Основи теорії кристалічного поля

Оптичні спектри кристалів, що містять іони перехідних металів, рівні яких розташовані у широкій забороненій зоні, можна пояснити, розглядаючи взаємодію світла з електронами незаповненої оболонки іона, на які діє внутрішньокристалічне електростатичне поле певної симетрії, створене лігандами. Така модель отримала назву теорії кристалічного поля (КрП) [42, 43].

Ліганди розташовані навколо іона-комплексоутворювача у вершинах правильних багатогранників (поліедрів). Їх розглядають як точкові заряди. Реальний об’єм і форма лігандів в теорії КрП до уваги не беруться.

Ліганди, як точкові заряди, створюють навколо іона металу-комплексоутворювача електростатичне поле (“кристалічне поле” або поле лігандів), в якому енергетичні рівні комплексоутворювача, і насамперед *d*-підрівні, розщеплюються внаслідок ефекту Штарка, і їхні енергії змінюються. Характер розщеплення та енергії нових енергетичних рівнів залежать від симетрії розташування лігандів [44]. Якщо в ролі лігандів є молекули H_2O, NH_3, CO тощо, то їх розглядають як диполі, орієнтовані від’ємним зарядом до іона-комплексоутворювача.

Розглянемо випадок тетраедричного розташування лігандів. У центрі тетраедра розташовується іон-комплексоутворювач Me^{n+} з незаповненою *d*-оболонкою, а в його вершинах – ліганди (точкові від’ємні заряди). Форма і просторовий розподіл *d*-оболонок наведені на рис. 1.4. У вільному іоні енергії всіх п’яти *d*-оболонок однакові, тобто атомні орбіталі вироджені. Якщо ж іон внести у деяке оточення лігандів, то електростатичні сили відштовхування приводять до зміни енергії *d*-електронів [42, 45]. Однак вплив лігандів на електрони різних *d*-оболонок неоднаковий за рахунок різних відстаней між *d*-оболонками і лігандами (рис. 1.5).

Отже, п’ятиразово вироджені рівні *d*-орбіталей іона-комплексоутворювача в тетраедричному полі лігандів розщеплюються на дві групи – двічі вироджений рівень орбіталей d_{z^2} і $d_{x^2-y^2}$ з нижчою енергією і тричі вироджений рівень орбіталей d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} з вищою енергією (рис. 1.6). Величина розщеплення на два нові підрівні називається параметром розщеплення Δ і характеризує величину енергії кристалічного поля [46].

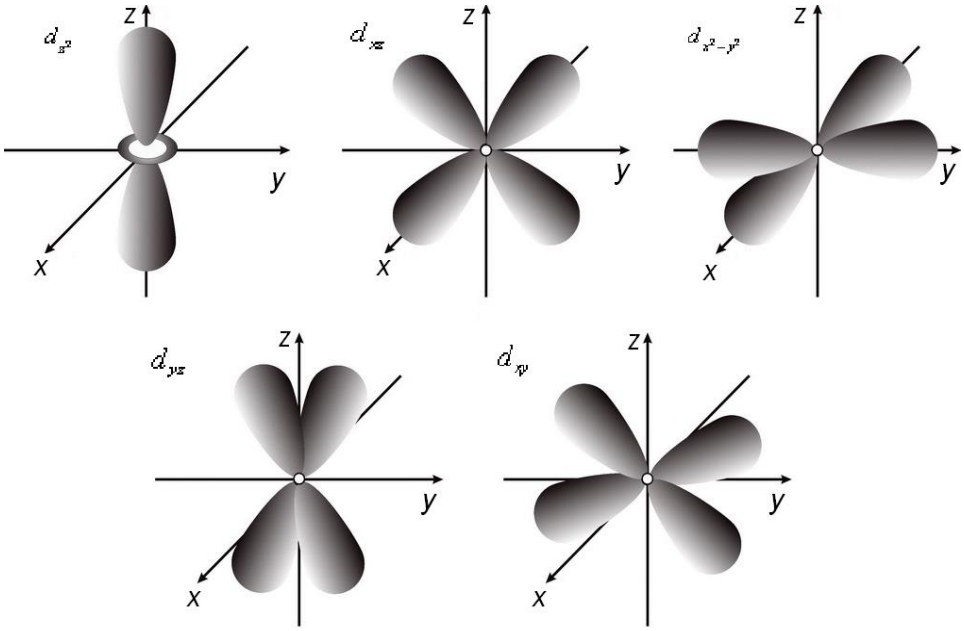


Рис. 1.4 Форма і просторовий розподіл *d*-орбіталей

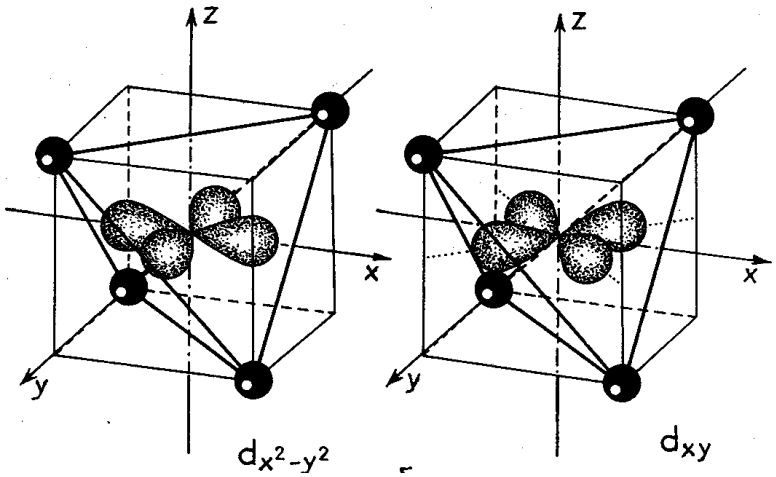


Рис. 1.5 Орієнтація орбіталей $d_{x^2-y^2}$ і d_{xy} комплексоутворювача в тетраедричному полі лігандів

Параметр розщеплення залежить від виду лігандів, ступеня окиснення та природи іона-комплексоутворювача. Зокрема, при збільшенні заряду ядра Me^{n+} Δ зростає. Залежність Δ від виду лігандів не така очевидна. Значення розщеплення Δ можна розрахувати теоретично методами квантової механіки, а також отримати експериментально зі спектрів поглинання комплексних сполук.

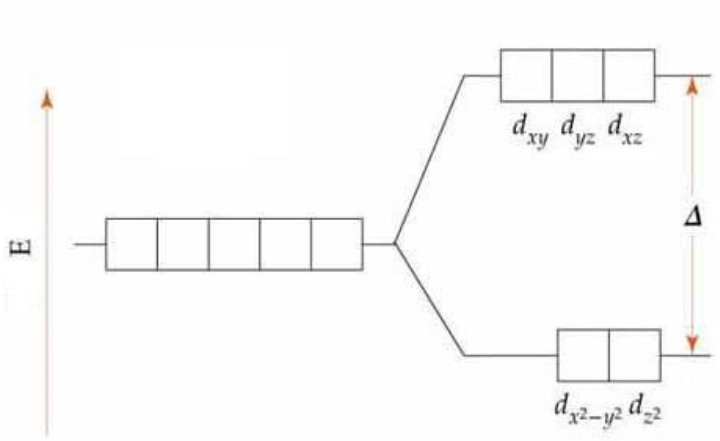


Рис. 1.6 Схема розщеплення рівнів *d*-оболонок в тетраедричному полі лігандів

1.2.2. Квантово-механічний опис

Розглянемо квантово-механічний опис взаємодії іона перехідного металу з лігандами. Оператор Гамільтона для іона в кристалі визначається формулою [42, 44]:

$$H = H_0 + V_{ee}^{`} + V_{kr} + V_{SO}, \tag{1.1}$$

де $V_{ee}^{`}$ – енергія електрон-електронного відштовхування, V_{kr} – енергія взаємодії іона з лігандами, V_{SO} – оператор спін-орбітальної взаємодії, H_0 – кінетична енергія електронів і енергія притягання електронів до ядра [42]:

$$H_0 = \sum_{j=1}^{n}\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_j^2 - z\frac{e^2}{r_j}\right), \tag{1.2}$$

де m – маса електрона, z – число протонів, r_j – відстань від j-го електрона до ядра.

Оператор КрП записують як електростатичну енергію *j*-го електрона, що знаходиться на відстані r_{ij} від *i*-го ліганда [42]:

$$V_{kr} = \sum_{i,j} z_i \frac{e^2}{r_{ij}}, \tag{1.3}$$

де z_i – заряд ліганда.

Оскільки отримати точний розв'язок рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1.1) для багатоелектронної конфігурації іона практично неможливо, застосовують різні наближені методи. Для цього необхідно порівняти порядок значень членів у цьому гамільтоніані. Якщо з енергії $V`_{ee}$ виокремити головний внесок у вигляді центральносиметричного самоузгодженого поля Хартрі-Фока, то решту цієї енергії V_{ee} можна розглядати поряд з членами V_{kr} і V_{SO} як збурення [42]. Замість кулонівської взаємодії усіх електронів з ядром Ze^2/r_j можна розглядати рух електронів у центральносиметричному самоузгодженому полі ядра, оточуючих іонів і решти електронів $U(r_j)$. В такому разі в нульовому наближенні [42]:

$$H`_0\psi = E\psi \ ,$$

$$\text{де } H`_0 = \sum_{j=1}^{n}\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_j^2 - eU(r_j)\right). \tag{1.4}$$

Дію решти членів у гамільтоніані $V = V_{ee} + V_{kr} + V_{SO}$ розглядають в рамках теорії збурень. Задача полягає в тому, щоб знайти розщеплення рівня E_0 під дією збурення *V*.

Розглянемо задачу з одноелектронною системою, в якій відсутній потенціал електрон-електронного відштовхування. У наближенні проміжного або сильного КрП оператором спін-орбітальної взаємодії можна знехтувати, оскільки $V_{kr} >> V_{SO}$ [46].

Для розв'язку цієї задачі доцільно використовувати модель сферичних гармонік. В рамках цієї моделі потенціал *V* розкладають в ряд за сферичними

гармоніками $Y_{lm}(\theta,\phi)$, центрованими на ядрі іона металу, – хвильовими функціями, які залежать тільки від кутових змінних і є власними функціями оператора квадрата моменту імпульсу $\hat{L}^2$. Наприклад, для октаедричної симетрії (O_h) отримуємо розклад [42, 47]:

$$V_{O_h} = \sqrt{\pi \frac{49}{9}} \frac{zer^4}{a^5} \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(Y_4^4 + Y_4^{-4} \right) \right], \tag{1.5}$$

де r – відстань між d-електроном і ядром металу; a – відстань між ядром металу та ядрами лігандів. При пониженні симетрії вигляд потенціалу V ускладнюється. У рамках теорії КрП вводять параметр Dq, який є скаляром, що описує залежність електронної густини від відстані електрон-ядро. Для симетрії КрП O_h [42]:

$$Dq = \frac{ze^2 \langle r^4 \rangle}{6a^5}. \tag{1.6}$$

При використанні гамільтоніана групи симетрії D_{4h}, вводять радіальні параметри Ds і Dt. При пониженні симетрії число параметрів КрП зростає.

Отже, оператор КрП для систем з певною симетрією є лінійною комбінацією сферичних гармонік, яка перетворюється за повносиметричним зображенням точкової групи даної симетрії і енергія будь-якого стану визначається з рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1.1) [45].

Існує кілька методів знаходження розв’язку цього рівняння, однак у будь-якому випадку виконується побудова та діагоналізація одного або кількох секулярних детермінантів, складених з матричних елементів відповідного гамільтоніана в базисі вихідних функцій. Для оператора КрП секулярний детермінант має вигляд $\det\left\| V_{ij} - \delta_{ij} E_i \right\|$.

Отже, енергетичний спектр певної симетрії E_i – це набір власних значень матриці оператора КрП V_{ij}, який отримують шляхом діагоналізації останньої. Оскільки матричні елементи V_{ij} є функціями параметрів КрП Dq чи Ds, Dt та

відстаней між ядром металу та ядрами лігандів *a*, то й енергетичний спектр залежатиме від цих самих параметрів [42]: $E_i = f(Dq,Ds,Dt\ldots a\ldots)$.

На основі експериментальних значень E_i із застосуванням наведеної вище теорії можна обчислити значення параметрів КрП та відстані між ядром металу та ядрами лігандів [45].

Якщо розглядати задачу з багатоелектронною системою, у якій слід враховувати потенціал електрон-електронного відштовхування, то гамільтоніан суттєво ускладниться. У результаті розв'язання рівняння Шредінгера з таким гамільтоніаном отримаємо енергетичний спектр, який залежатиме не тільки від вище перелічених параметрів, але й від параметрів Рака *B* і *C,* які власне характеризують розщеплення енергетичних рівнів завдяки електрон-електронному відштовхуванню ($E_i = f(Dq,Ds,Dt\ldots a\ldots,B,C)$) [42, 46]. Параметр *B* визначає енергетичну відстань між станами з однаковою мультиплетністю. Параметр *C* необхідний для того, щоб виразити різницю енергій між термами різної мультиплетності.

Модель сферичних гармонік має низку недоліків. Зокрема, параметри КрП *Ds, Dt*... не є істинними скалярами, а залежать від геометрії і вибору молекулярних осей. Зважаючи на те, що в кристалах існує доволі широкий набір варіантів оточення іонів перехідних металів, для інтерпретації їхніх електронних спектрів доцільніше використовувати гнучкішу модель нормованих сферичних гармонік [48]. Використання цієї моделі для аналізу отриманих експериментальних даних також дає змогу спростити комп'ютерні розрахунки характеристик досліджуваних кристалів, оскільки є змога максимально ефективно застосовувати теорію груп як при побудові, так і при розв'язку секулярних детермінантів.

Існують інші методи розрахунку електронних спектрів, зокрема модель кутового перекривання [42]. Вона ґрунтується на врахуванні взаємодії *d*-оболонок з π- і σ-орбіталями лігандів з використанням аналізу молекулярної симетрії комплексу. Між моделлю кутового перекривання і теорією КрП існує однозначна взаємна відповідність, тобто, знаючи параметри моделі кутового

перекривання, з допомогою простого алгоритму завжди можна розрахувати відповідні параметри КрП. На відміну від останніх, параметри моделі кутового перекривання мають більш очевидну хімічну інтерпретацію [42].

1.2.3. Енергетичні рівні іонів перехідних металів. Діаграми Сугано-Танабе

Для теоретичного обчислення величини розщеплення рівнів у КрП необхідно діагоналізувати гамільтоніан, у якому враховано і електрон-електронну взаємодію, і вплив КрП. Танабе і Сугано провели відповідні обчислення для усіх конфігурацій *d*-електронів у кубічному полі. Добре відомі теоретичні діаграми Сугано-Танабе показують енергії електронних станів як функцію сили КрП. У спеціальній літературі [42] можна знайти вирази для енергій іонів з різною кількістю електронів на *d*-оболонці. Для прикладу наведемо відповідні співвідношення для іона Co^{2+} ($3d^7$) в тетраедричному оточенні, які аналогічні до відповідних співвідношень іонів перехідних металів в октаедричному оточенні з електронною конфігурацією $3d^3$:

$$\boldsymbol{E}\left[{}^{4}\boldsymbol{A}_{2g}\left({}^{4}\boldsymbol{F}\right)\right]=-2\boldsymbol{Dq}; \tag{1.7}$$

$$\boldsymbol{E}\left[{}^{4}\boldsymbol{T}_{2g}\left({}^{4}\boldsymbol{F}\right)\right]=-12\boldsymbol{Dq}; \tag{1.8}$$

$$\boldsymbol{E}\left[{}^{2}\boldsymbol{T}_{2g}\left({}^{2}\boldsymbol{G}\right)\right]=-12\boldsymbol{Dq}+15\boldsymbol{B}+5\boldsymbol{C}-\frac{17\boldsymbol{B}^{2}}{10\boldsymbol{Dq}}; \tag{1.9}$$

$$\boldsymbol{E}\left[{}^{4}\boldsymbol{T}_{1g}\left({}^{4}\boldsymbol{F}\right)\right]=7{,}5\boldsymbol{B}+3\boldsymbol{Dq}-0{,}5\sqrt{225\boldsymbol{B}^{2}+100\boldsymbol{Dq}^{2}-180\boldsymbol{BDq}}, \tag{1.10}$$

де Dq – параметр кристалічного поля, B і C – параметри Рака.

Діаграми Сугано-Танабе зазвичай представляють у вигляді залежності E (енергія станів) від Dq/B (рис. 1.7). Співставляючи експериментальні спектри з цими діаграмами, можна однозначно ідентифікувати оптичні спектри і оцінити силу КрП та параметри Рака.

Якщо тетраедричне оточення іона металу є дещо спотвореним, виродження деяких рівнів частково знімається і енергетичні терми розщеплюються на більше число рівнів. Чим нижча симетрія оточення, тим

більше число енергетичних рівнів – аж до повного зняття виродження. При цьому насамперед спостерігатимуться електронні переходи між рівнями, дозволені правилами відбору [42, 45].

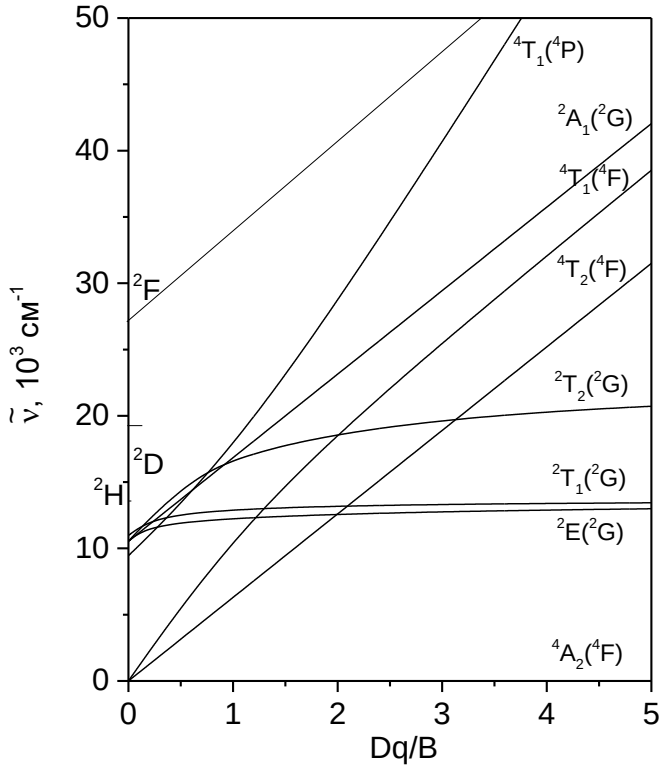


Рис. 1.7 Діаграма Танабе-Сугано для конфігурації d^7 в тетраедричному оточенні

Co^{2+} відноситься до іонів перехідних металів, тобто має незаповнену зовнішню *d*-оболонку (електронна конфігурація d^7). Основний енергетичний стан – ^4F, збуджені стани: квартет ^4P і дублет ^2G.

Енергетичні рівні іона Co^{2+} визначаються двома чинниками: електростатичним відштовхуванням між *d*-електронами і кристалічним полем, що діє з боку лігандів [42, 45].

В кубічному полі вироджений терм ^4F розщеплюється на рівні $^4A_2$, $^4T_2$ і $^4T_1$. Різниця енергій між основним станом $^4A_2$ і $^4T_2$ визначається як $10Dq$ і характеризує величину кристалічного поля. Енергія стану $^4T_1$ також сильно залежить від сили КрП. Низькоспінові стани також розщеплюються кристалічним полем, зокрема, рівень ^2G – на ^2E, $^2T_1$, $^2T_2$ і $^2A_1$ стани. Залежності

їхньої енергії від поля є менш явними. Зокрема, енергії рівнів ^2E і $^2T_1$ слабо відрізняються від основного стану ^2G і є майже сталими для будь-якої сили КрП [42].

1.2.4. Температурна еволюція оптичного краю поглинання. Емпіричне правило Урбаха

Забарвлення кристалів пов'язане як з наявністю іонів з незаповненою 3*d*-оболонкою, так і з положенням краю поглинання (КП), яке залежно від сполуки можна віднести до низькоенергетичного "хвоста" краєвої смуги різної природи. КП може відображати смугу власного поглинання (відповідає електронному переходу "валентна зона – зона провідності"), перенесення заряду (ПЗ), або екситонну смугу поглинання. Смуги ПЗ для досліджуваних кристалів насамперед відображають електронний перехід від лігандів до іона металу.

Такий поділ крайових смуг поглинання загалом є досить умовним, адже смуги власного поглинання і перенесення заряду також можуть формуватися за участю екситонів. Отож у цьому випадку вираз "екситонне поглинання" стосуватиметься інтенсивних смуг поглинання, що відповідають локалізованим екситонним станам, утвореним органічними групами. Однак, незважаючи на різну природу КП, аналіз температурної еволюції його форми і положення завжди може слугувати важливим джерелом інформації щодо динаміки ґратки і природи фазових переходів у кристалі.

Для широкого кола сполук, у тому числі напівпровідників, органічних та іонних кристалів, поведінка фундаментального КП описується емпіричним правилом Урбаха [10, 49, 50]:

$$\alpha = \alpha_0 exp\left\{\frac{\sigma(T)}{K_b T}(\hbar\omega - E_0)\right\}, \tag{1.11}$$

де α – коефіцієнт поглинання, α_0, E_0 – константи, $\hbar\omega$ – енергія фотонів, а k_B – стала Больцмана. Параметр $\sigma(T)$ характеризує ступінь розмиття КП. Енергію E_0 можна розглядати як ширину забороненої зони кристала при T = 0 К. Вперше це

емпіричне правило відкрито Урбахом для галогенідів срібла, що характеризуються непрямими електронними переходами [51].

Більшість дослідників вважає, що така експоненціальна залежність зумовлена електрон- або екситон-фононною взаємодією (ЕФВ). У такому випадку параметр $\sigma(T)$, зазвичай, записують у вигляді [51]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2K_bT}{\hbar\omega_0} th \frac{\hbar\omega_0}{2k_bT}, \quad (1.12)$$

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

Температурна еволюція краю оптичного поглинання у сполуках типу A_2MeX_4 детально досліджувалася у [52]. Було показано, що у більшості фаз цих кристалів, за винятком неспівмірних, край поглинання підлягає емпіричному правилу Урбаха. Отож, невиконання правила Урбаха є характерним для неспівмірних фаз і може слугувати додатковим аргументом на користь існування неспівмірної модуляції.

На відміну від неспівмірних фаз, усі інші фази, у тому числі співмірні і вихідні, зазвичай відзначаються сходженням прямих $\ln\alpha = f(E)$, а отже, і виконанням правила Урбаха. При цьому кожній із фаз загалом відповідає своя пара координат E_0 і α_0, які в першому наближенні характеризують положення максимуму крайової смуги.

Однак ФП не завжди супроводжуються зміною зазначених параметрів і різні фази кристала можуть відзначатися єдиною точкою сходження залежностей $\ln\alpha = f(E)$, як наприклад спостерігалося в кристалах $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4$ [53].

Відомо, що сила ЕФВ, яка обернено пропорційна до параметра σ_0, визначається природою крайової смуги [52]. Мале значення σ_0 у сполуках A_2MeX_4 з Н- зв'язками (A = $NH_2(CH_3)_2$, $NH_2(C_2H_5)_2$; Me = Cu, Zn) пов'язували з присутністю екситонної смуги поглинання, утвореної алкіламонієвими групами. В цьому випадку спостерігається порівняно сильна ЕФВ, яка добре

описується моделлю автолокалізованого екситона [50]. З іншого боку, коли низькоенергетичний край формується переходами ПЗ X*3p* → Me*3d* або X*3p* → Me*4s*, сила ЕФВ зазвичай є набагато меншою.

1.3 Квантові розмірні ефекти і перспективи застосування наноструктурованих фероїків

Кристалічні фероїки є дуже важливими для дослідження, оскільки вони широко використовуються в пристроях функціональної електроніки, в тому числі в оптоелектроніці, сенсорній, лазерній і комп'ютерній техніці. Проте, слід зауважити, що їхнє практичне застосування у багатьох випадках є обмеженим через значну гігроскопічність, крихкість та малу термічну стійкість. Внесення нанокристалів (НК) фероїків у полімерну матрицю відкриває нові можливості для істотного покращення технологічних характеристик цих матеріалів, і відповідно, розширення можливостей їхнього застосування в електронних пристроях.

Новий етап в дослідженні сполук класу A_2MeX_4 пов'язаний з дослідженням властивостей нанокомпозитів на основі кристалічних фероїків [39, 54, 55]. Зокрема, при дослідженні оптико-спектральних і електрофізичних характеристик НК TEACCB-2, інкорпорованих в полімерні матриці [39, 41], спостерігалися радикальні зміни властивостей внаслідок проявів розмірних і квантових розмірних ефектів. Особливо важливим і цікавим виявилося дослідження діелектричної проникності нанокомпозитів на основі НК TEACCB-2 і полімерної матриці PMMA [56, 57].

Діелектричні дослідження як чистого PMMA полімера, так і монокристала TEACCB-2, в діапазоні частот $3\times10^5 \div 2{,}6\times10^9$ Гц не виявили помітної дисперсії: обом матеріалам притаманні плавні частотні залежності дійсної і уявної частини ε [56]. Проте, частотна дисперсія діелектричної проникності НК TEACCB-2, інкорпорованих в PMMA матрицю, кардинально відрізняється від дисперсії окремо взятих речовин. Частотні залежності

діелектричних параметрів композитів набувають чітко вираженого резонансного характеру [56, 58].

1.4 Мультифероїки. Магнітоелектричні взаємодії у фероїках

Мультифероїки – це клас твердих кристалічних тіл, в яких існує хоча б два з трьох параметрів впорядкування: магнітного, електричного чи механічного. Найчастіше мультифероїки використовуються в спіновій електроніці, магнітній пам’яті та сенсорній техніці [59]. Найбільше зацікавлення викликає зв’язок між магнітною та електричною підсистемами в мультифероїках, який проявляється у вигляді магнітоелектричних (МЕ) ефектів. Останні дають можливість за допомогою електричного поля керувати магнітними властивостями та навпаки, здійснювати модуляцію електричних властивостей магнітним полем. Цей зв’язок можна записати як [60]:

$$\boldsymbol{M} = \alpha_{\text{ме}}\boldsymbol{E}, \tag{1.13}$$

$$\boldsymbol{P} = \alpha_{\text{ме}}\boldsymbol{H} \tag{1.14}$$

де $\boldsymbol{M}$ – намагніченість, $\boldsymbol{E}$ – напруженість електричного поля, $\boldsymbol{P}$ – поляризація, $\boldsymbol{H}$ – напруженість магнітного поля, $\alpha_{\text{ме}}$ – магнітоелектричний коефіцієнт.

Найбільш поширений спосіб реалізації МЕ ефекту у мультифероїках – це спрямування електричної поляризації спіновою циклоїдою. При цьому напрям електричної поляризації лежить в площині циклоїди та перпендикулярний до напряму спіна. Інший спосіб – це, коли причиною виникнення поляризації стає спінова спіраль (гелікоїд). Проте в цьому випадку поляризація може перевищувати у багато разів ту, що притаманна циклоїдним спіновими структурам [61].

Нещодавно було виявлено магнітоелектричний ефект у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ (x = 0,065; 0,2) [27]. Зокрема, продемонстровано залежність

величини піроелектричного струму та температурного положення піків піроструму від магнітного поля для кристалів з різною концентрацією хрому (рис. 1.8). Зі зростанням магнітного поля інтенсивність піка піроструму збільшується, а його положення зміщується в бік вищих температур для кристала з x = 0,065, тоді як при x = 0,2 спостерігаються протилежний ефект.

Коефіцієнт магнітоелектричної взаємодії $\alpha_{\text{ме}}$, температурна залежність якого зображена на рис. 3.11, визначався як :

$$\alpha_{\text{ме}} = \frac{1}{\Delta H}\int (I_{H=0} - I_H)dt \tag{1.15}$$

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

Було показано, що МЕ взаємодія є сильнішою для кристала з вмістом Cr x = 0,2. Цікаво відзначити, що МЕ ефект, на відміну від традиційних мультифероїків, спостерігався у парамагнітній фазі. Той факт, що коефіцієнт МЕ взаємодії змінює свій знак залежно від концентрації Cr, а також наявність значного магнітоелектричного ефекту відкривають можливості щодо керування величиною МЕ взаємодії в таких матеріалах [27, 62]. Загалом можна говорити про перспективність дослідження нового класу парамагнітних органічно-неорганічних матеріалів, що можуть характеризуватися значною магнітоелектричною взаємодією при кімнатній температурі.

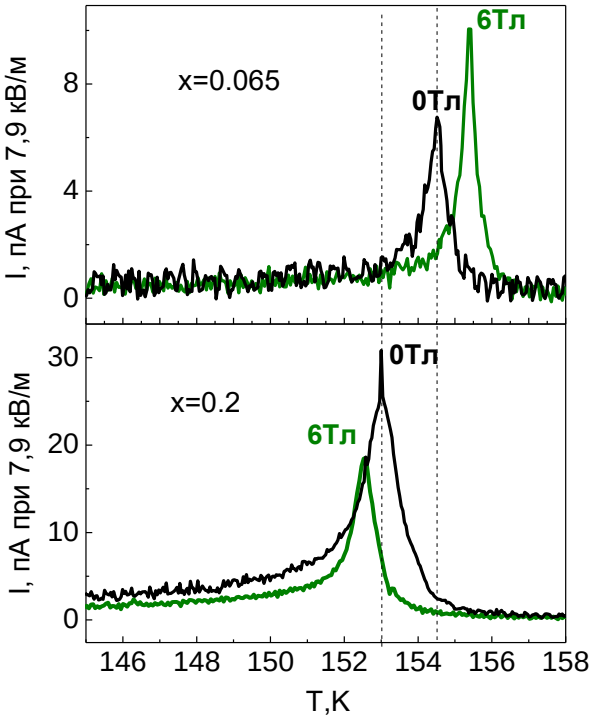


Рис. 1.88 Вплив магнітного поля на піроелектричний ефект у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ з різною концентрацією хрому [27]

Відзначимо, що для пояснення виявленої нетривіальної залежності температури Кюрі і спонтанної поляризації від концентрації хрому була використана модель, яка ґрунтується на виникненні локальних деформацій ґратки. Заміщення Al^{3+} на Cr^{3+} приводить до виникнення локальних деформацій кристалічної ґратки, які у свою чергу будуть супроводжуватися виникненням локальної поляризації внаслідок п’єзоелектричного ефекту [27]. Цей ефект приводить до зміни величини спонтанної поляризації і зміщення температури фазового переходу.

Було показано, що зазначені локальні деформації по-різному впливають на процес впорядкування двох типів груп DMA: сегнетоелектричне впорядкування груп DMA між положеннями атома азоту 1-2 і антисегнетоелектричне впорядкування між положеннями 3-4 [19]. Внесок цих двох процесів у сумарну поляризацію відрізняється знаком і, очевидно, по-різному залежить від концентрації хрому. Цим була пояснена нелінійна залежність як температури T_c, так і спонтанної поляризації від концентрації

хрому при ізоморфному заміщенні іона металу. Така модель також пояснює різний знак коефіцієнтів МЕ взаємодії в досліджуваних кристалах [5, 27].

Запропоноване пояснення добре корелює з даними досліджень впливу електричних полів на температуру сегнетоелектричного фазового переходу і спонтанну поляризацію у кристалах фосфату гліцину [63]. Подібно до кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ 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 компонентів дипольного моменту вздовж осі *b*, що приводить до виникнення сумарного дипольного моменту вздовж цієї осі.

Важливо відзначити, що у роботі [63] 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 [5], 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. Отже, часткове ізоморфне заміщення алюмінію іонами Cr^{3+} можна використати для керування величиною спонтанної поляризації. Розподіл хрому у таких зразках також може контролюватися умовами росту матеріалу, що забезпечує додаткові можливості для отримання нових метал-органічних матеріалів з класу мультифероїків [27].

Нещодавно було виявлено співіснування сегнетоелектричного і ферімагнітного типів впорядкування у твердому розчині TEACCB-3 [17], що дає підстави вважати його мультифероїком. Це свідчить про доцільність проведення досліджень впливу прикладеного магнітного поля на електричні властивості цього кристала.

Висновки до розділу 1

1. Розглянуті в цьому розділі структурні та фізичні властивості кристалічних фероїків з алкіламін-катіоном є необхідним фундаментом для подальшого вивчення їхніх фізичних властивостей. Зокрема, кристали DMAMeS (Me = Al, Ga, Cr) 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. Окрім цього виявилося, що ізоморфне заміщення алюмінію на хром у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ приводить до виникнення сильної магнітоелектричної взаємодії, що робить ці тверді розчини надзвичайно цікавими об’єктами для подальших досліджень.
2. Кристалічний шаруватий фероїк EACC, що належить до групи метал-органічних сполук, є об’єктом активних досліджень. Зокрема, встановлено його структуру та послідовність ФП. Особливо важливим є магнітне впорядкування у кристалі EACC нижче від $T = 10{,}2$ К. У зв’язку з цим важливою задачею можна вважати дослідження електрофізичних властивостей цього кристала.
3. Кристалічні сполуки A_2CoX_4 утворюють цілий клас матеріалів, яким притаманне виникнення різних типів впорядкування структури, в тому числі, просторової модуляції структури. Водночас, перспективність дослідження таких об’єктів насамперед зумовлена тим, що вони є потенціальними мультифероїками за рахунок вмісту “магнітного” іона Co^{2+}. Водночас, особливо цікавою прикладною задачею є дослідження розмірних ефектів, притаманних нанокомпозитам на основі цих кристалів.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ПІДГОТОВКИ ЗРАЗКІВ І ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Методики вирощування і підготовки кристалів до експерименту

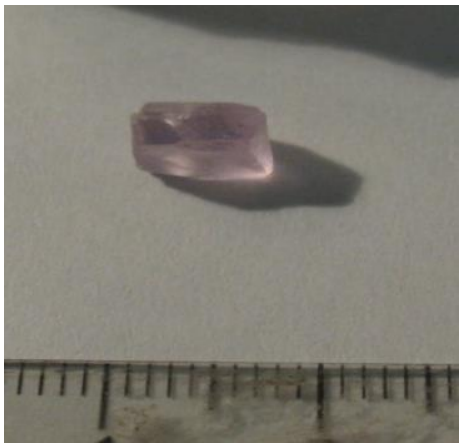
Монокристали $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (Me = Al, Ga) (рис. 2.1 а) вирощували з водного розчину, що містив сульфат металу Me, сульфат диметиламонію і сульфат хрому у відповідному співвідношенні, методом повільного випаровування при сталій температурі 303 К. Вирощували зразки з $x = 0{,}065$ для Me = Al, Ga і $x = 0{,}2$ для Me = Al. Концентрацію хрому в кожному зразку додатково оцінювали за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізатора на електронному растровому мікроскопі REMMA-102-02. Для уникнення впливу поглинутої води, зразки перед електричними вимірюваннями відпалювали при температурі, вищій за 320 К, до повної стабілізації електричних параметрів.

Кристали EACC вирощували при кімнатній температурі з водного розчину солей $CuCl_2$ і $C_2H_5NH_3Cl$, взятих у стехіометричному співвідношенні.

Кристали DEACC, TEACCB-2 і TEACCB-3 вирощували методом повільного випаровування розчинника при кімнатній температурі з насичених водних розчинів відповідних солей, взятих у стехіометричному співвідношенні – $CoCl_2$ і $[NH_2(C_2H_5)_2]Cl$ для DEACC та $N(C_2H_5)_4Cl$, $N(C_2H_5)_4Br$, $CoCl_2$ і $CoBr_2$ для TEACCB-2 і TEACCB-3. Отримані зразки доброї оптичної якості мали темно-синє забарвлення (рис. 2.1 б).

Зразки для діелектричних досліджень вирізали з монокристалів у формі пластинок за допомогою нитки, змоченої у воді. Шліфування і полірування зразків проводили на полотні, натягнутому на скляній пластині, з додаванням алмазної пасти М1/0. При цьому зразки прикріплювали до плоскої і гладкої поверхні металічного тримача, що забезпечувало паралельність граней

оброблюваних кристалів. Аналогічним чином полірували і шліфували зразки для абсорбційних досліджень.



а)

б)

Рис. 2.1 Фотографії досліджуваних кристалів: а) – $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$; б) – DEACC

Нанокомпозити на основі кристалів TEACCB-2 готували за спеціально розробленою технологією [64]. Монокристали TEACCB-2 подрібнювали на частинки з розмірами в діапазоні 8-50 нм і дисперсією 3-12 нм за допомогою сфокусованого акустичного поля. Для виокремлення НК фіксованого розміру використовували центрифуги і мембранні фільтри. Отримані порошкоподібні НК спершу змішували з полімером – поліметилметакрилатом (PMMA) у відповідному співвідношенні і потім розчиняли в органічному розчиннику.

Застосування PMMA в ролі полімерної матриці дозволило уникнути впливу значних механічних напружень на НК, які зазвичай спостерігають при використанні традиційних “жорстких” полімерів [65, 66]. Отриманий розчин осаджували на скляну пластинку з попередньо напиленим методом “spin coating” золотим електродом. Далі проводили випаровування розчинника і фотополімеризацію зразків під впливом випромінювання лазера. Для фотополімеризації використовували азотний лазер з довжиною хвилі λ = 377 нм і густиною потужності 65 Вт/см^2. Таким чином отримували нанокомпозити TEACCB-2+PMMA для діелектричних досліджень у високочастотній області

(0,5-3 ГГц) товщиною 0,05-0,3 мм та різною концентрацією НК (3, 5 та 7 %).

2.2. Дослідження температурних залежностей спектрів поглинання у видимій і ближній ультрафіолетовій областях

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

Світло від джерела фокусувалося системою лінз на зразку, який містився у кристалотримачі в кріокамері. Після проходження крізь кристал світловий пучок фокусувався лінзою через поляризаційну призму Глана на щілині керованого комп'ютером манохроматора. Поляризаційна призма служила для орієнтації електричного вектора падаючого світла по відношенню до кристалічних осей.

Спектри внутрішньоіонного поглинання вимірювали на дзеркальному монохроматорі М266 або на спектрометрі AvaSpec–2048L з ПЗЗ камерою в ролі детектора.

Джерелом світла у видимій області служила галогенна лампа, а в ультрафіолетовій – дейтерієва.

Для отримання спектрів поглинання кристалів вимірювали пропускання світла досліджуваним зразком. За законом Бугера [67] інтенсивність світла *I*, яке пройшло крізь кристал, описується співвідношенням:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \tag{2.1}$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла, α – коефіцієнт поглинання; *d* – товщина зразка.

Легко бачити, що коефіцієнт поглинання визначається формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{I_0}{I}\right). \qquad (2.\ 2)$$

На основі спектральних залежностей $I_0(\lambda)$ і $I(\lambda)$ з використанням формули (2.2) було отримано відповідні залежності $\alpha(\lambda)$. Відносна точність вимірювання становила $\approx 1\%$.

Дослідження спектрів поглинання кристалів DEACC і TEACCB-2 для двох напрямів поляризації світла – відповідно вздовж кристалографічних осей *a* і *b* засвідчили відсутність помітного дихроїзму. Максимальний зсув краю поглинання при зміні напряму поляризації не перевищував $1 \div 2$ нм, що узгоджується з особливостями структури досліджуваних шаруватих кристалів. У зв'язку з тим, що поляризація світла в площині, перпендикулярній до осі *c*, яка одночасно є площиною сколу, істотно не впливає на вигляд спектрів, подальші дослідження проводились у неполяризованому світлі. Напрям його поширення збігався з віссю *c*.

2.3. Методики дослідження діелектричної дисперсії, спонтанної поляризації і магнітної сприйнятливості

Вимірювання дійсної частини діелектричної проникності здійснювали традиційним методом вимірювання ємності конденсатора, тоді як уявна частина визначалася з провідності зразка. Дослідження проводили на плоскопаралельних кристалічних зразках прямокутної форми в діапазоні частот 100 Гц ÷ 1 МГц за допомогою RLC-вимірювача Hewlett-Packard 4284A, а в діапазоні 1 кГц ÷ 10 МГц – з використанням RLC-вимірювача Hewlett-Packard 4192A. В ролі електродів використовували срібну пасту.

Прикладене електричне поле не перевищувало 5 В/см. Відносна похибка визначення діелектричної проникності становила ~1 %.

Оскільки при дослідженні діелектричних параметрів речовин на

частотах, вищих від 20 МГц, визначальними стають хвильові властивості, при дослідженні діелектричної дисперсії застосовували мікрохвильову техніку.

Діелектричні вимірювання в діапазоні 0,5 ÷ 3 ГГц проводили за допомогою векторного аналізатора імпедансу Agilent 8714ET з використанням комірки для зразків BDS 2200, високочастотного хвилевода BDS 2230 RF та спеціального кріостата BDS 1100. Відносна похибка визначення діелектричної проникності не перевищувала 3%.

Спонтанну поляризацію вимірювали за допомогою електрометра Keithley 6517 A.

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 Тл. При вимірюванні магнітне поле прикладали вздовж сегнетоелектричної осі. Принцип роботи цього пристрою, який отримав назву SQUID магнетометра, ґрунтується 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 вимірюють зміну магнітного поля, а не його абсолютне значення [68].

2.4. Метод диференціальної скануючої калориметрії

Метод диференціальної скануючої калориметрії ґрунтується на неперервній реєстрації різниці теплового потоку від зразка й еталона або до зразка й еталона (зміни ентальпії) як функції температури або часу.

На рис. 2.2 наведено схему комірки для диференціальних калориметричних вимірювань. Зокрема, показано тримач 6 точно визначених

розмірів і форми. Тонкий термоелектричний тримач використовують як головний теплопровідний елемент, що забезпечує провідність тепла до досліджуваного зразка та до еталонного матеріалу. Прикріплені до тримача хромові дротини 8 є елементами спаю термопари. Їх закріплюють безпосередньо під зразком 3 і еталонним матеріалом 4. У цьому випадку спай термопари не входить всередину зразка, що обмежує можливий термічний вплив на досліджуваний зразок. Оскільки термічний опір при передачі тепла до зразка і еталона є однаковим, то різниця температури на спаях термопари прямо пропорційна до різниці теплового потоку. Додаткову термопару з алюмінієвого сплаву 9 використовують для визначення температури досліджуваного зразка (вісь *X* реєстратора).

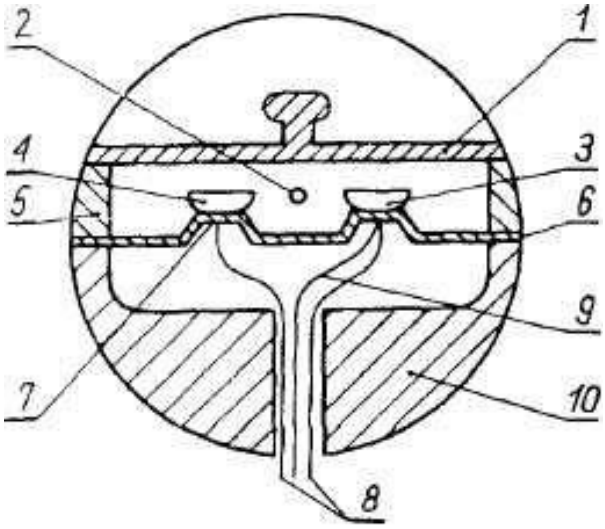


Рис. 2.2 Переріз комірки для диференціальної калориметрії (1 – кришка; 2 – притік газу; 3 – зразок; 4 – еталонний матеріал; 5 – срібне кільце; 6 – константановий тримач; 7 – спай термопари; 8 – хромовий дріт; 9 – алюмінієвий дріт; 10 – блок нагрівання)

Діапазон робочих температур для методу диференціальної скануючої калориметрії знаходиться в межах від температури кипіння рідкого азоту до 900 К. Чутливість є не нижчою від 20 мкВ/мВт. Варто зазначити, що термопара отримується методом тонких шарів [69].

2.5. Методика дилатометричних досліджень

Дилатометричні дослідження проводили за допомогою кварцового дилатометра з сенсором ємнісного розширення, що забезпечує чутливість близько 1 нм і малий тиск (~ 10 г) на зразок. Температуру зразка неперервно змінювали зі швидкістю $\Delta T/\Delta t$ = 60 К/год. Дилатометричні дослідження проводили в режимі охолодження. Температуру контролювали мідно-константановою і хромель-алюмелевою термопарами в областях, нижче і вище від кімнатної температури відповідно. Температурний діапазон дилатометричних досліджень становив 100 ÷330 К, а похибка вимірювань температури становила ~ 0,1 К.

2.6. Методика рентгеноструктурних досліджень

Для проведення рентгеноструктурних досліджень кристали подрібнювали на порошок. Дані рентгенівської дифракції полікристалів отримували в режимі проходження з використанням дифрактометра STOE STADI P за схемою модифікованої геометрії Гіньє з характеристиками: Cu $K\alpha_1$-випромінювання, вигнутий Ge (111) монохроматор на первинному пучку, 2θ/ω-сканування, кутовий діапазон для збору даних 2,000÷90,305 °2θ з кроком 0,015 °2θ, лінійний позиційно-прецизійний детектор з кроком запису 0,480 °2θ, часом на один крок 250 с, U = 40 кВ, I = 35 мА, T = 24,0 °С.

Аналітичне індексування дифракційної картини і визначення імовірних просторових груп проводили з використанням програм N-TREOR09 [70] і EXPO2014 [71].

2.7. Стабілізація температури і встановлення температурних режимів

При дослідженні ФП особливі вимоги висувають до точності стабілізації і контролю температури.

Для температурних оптико-спектральних та діелектричних досліджень використовували кріокулер замкнутого типу Advanced Research System, який працює на основі ізобаричного циклу Еріксона – кріокулер Гіффорда-МакМагона (рис. 2.3).

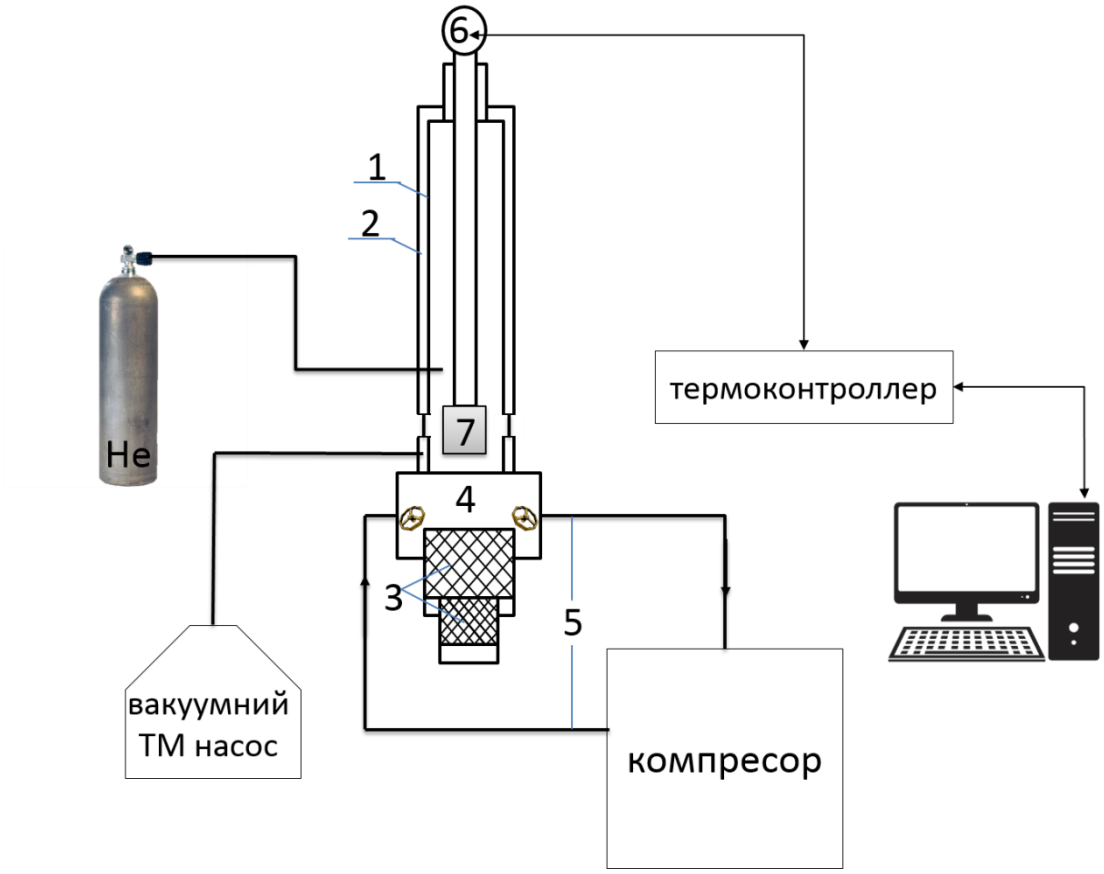


Рис. 2.3 Схема кріокулера замкнутого типу Advanced Research System

Це – двоступеневий кріокулер з температурою першого ступеня охолодження 70 К і температурою другого ступеня охолодження 9 К. Кріокулер складається зі стальної оболонки (1), яка поміщена у вакуумну камеру (2) для теплоізоляції від зовнішнього середовища, двох регенераторів (3), системи вентилів, що приводяться в рух за допомогою двигуна (4),

компресора з водяним охолодженням та системи вакуумних труб високого та низького тисків (5) для передачі і відведення гелію з робочої частини кріокулера. Вакуумна камера відкачується за допомогою турбомолекулярного (ТМ) насоса. Термоконтролер під’єднується до конектора (6) для зондування характеристик зразка (7), який знаходиться у термокамері у парі гелію, що забезпечує теплообмін між зразком і теплообмінником кріокулера. Похибка вимірювання та стабілізації температури складає 0,1 К.

Робочий цикл кріокулера складається із замкнутої послідовності термодинамічних процесів із газоподібним гелієм. Ця послідовність включає такі етапи:

- Газ під високим тиском заповнює камеру з регенератором, який знаходиться в нижньому положенні (вхідний вентиль відкритий, а вихідний закритий);
- Газ ізобарно охолоджується, проходячи крізь регенератор, який переміщається вгору;
- Відкривається вихідний вентиль, причому газ піддається ізотермічному розширенню, яке забезпечує холодопродуктивність установки (вхідний вентиль закритий);
- Газ нагрівається, проходячи крізь регенератор, який переміщається вниз.

РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ ІОНА МЕТАЛУ НА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І ДІЕЛЕКТРИЧНУ ДИСПЕРСІЮ КРИСТАЛІВ $DMAMe_{1-x}Cr_xS$. ПРИРОДА МАГНІТОЕЛЕКТРИЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В КРИСТАЛІ З Me = Al

Тверді розчини типу $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ викликають особливе зацікавлення, оскільки вони є мультифероїками. Особливо важливим є дослідження впливу часткового ізоморфного заміщення іонів металу (Al або Ga) іонами Cr^{3+} на властивості цих кристалів, оскільки іони перехідних металів є зручними зондами для дослідження мінімальних структурних змін кристалів у різних фазах оптико-спектральними методами [24]. Раніше було показано, що ізоморфне заміщенні іонів Al^{3+} іонами Cr^{3+} впливає на температури ФП і на інші фізичні властивості кристалів [7]. Отож, вивчення властивостей твердих розчинів $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ є цікавою прикладною задачею. Враховуючи, що ці кристали є сегнетоелектриками, доцільно їх досліджувати діелектричними методами. Також нещодавно виявлена істотна магнітоелектрична взаємодія у кристалічних фероїках $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ [27] вимагає детальнішого вивчення її природи.

3.1. Вплив ізоморфного заміщення іона металу на фазові переходи у кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$

Для підтвердження впливу ізоморфного заміщення іонів Al^{3+} іонами Cr^{3+} на ФП було проведено калориметричні дослідження, результат яких дуже добре узгоджується з отриманими раніше даними діелектричних досліджень кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ з різною концентрацією Cr^{3+} [7]. На рис. 3.1а наведено температурну залежність теплоємності кристалів в околі сегнетоелектричного фазового переходу. Як видно з рис. 3.1а, залежність температури фазового переходу від концентрації іона Cr^{3+} має нелінійний характер – при x = 0,065

температура T_{c1} підвищується на 2 К, натомість при збільшення концентрації хрому до $x = 0{,}2$ температура фазового переходу T_{c1} зміщується тільки на 1 К відносно вихідного кристала (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 Температури сегнетоелектричного фазового переходу та температури розкладу для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ з різною концентрацією хрому, отримані на основі диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та діелектричних досліджень

Кристал / Метод досліджень	T_{c1}, К		
	DMAAlS	$DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$	$DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$
ДСК	152,8	154,7	153,7
Діелектричні дослідження [7]	152,5	154,9	153,1
	Температури розкладу, К		
ДСК	403,8	417,3	408,6

Подібний результат було раніше отримано в роботі [7] при дослідженні температурних залежностей діелектричних параметрів, згідно з якими температура фазового переходу T_{c1} в зразку з концентрацією $x = 0{,}065$ збільшувалася на 2,4 К порівняно з вихідним кристалом DMAAS. Однак, при збільшені концентрації Cr^{3+} у зразку температура фазового переходу зменшилася і стала майже рівною температурі фазового переходу у вихідному кристалі DMAAS [72, 73].

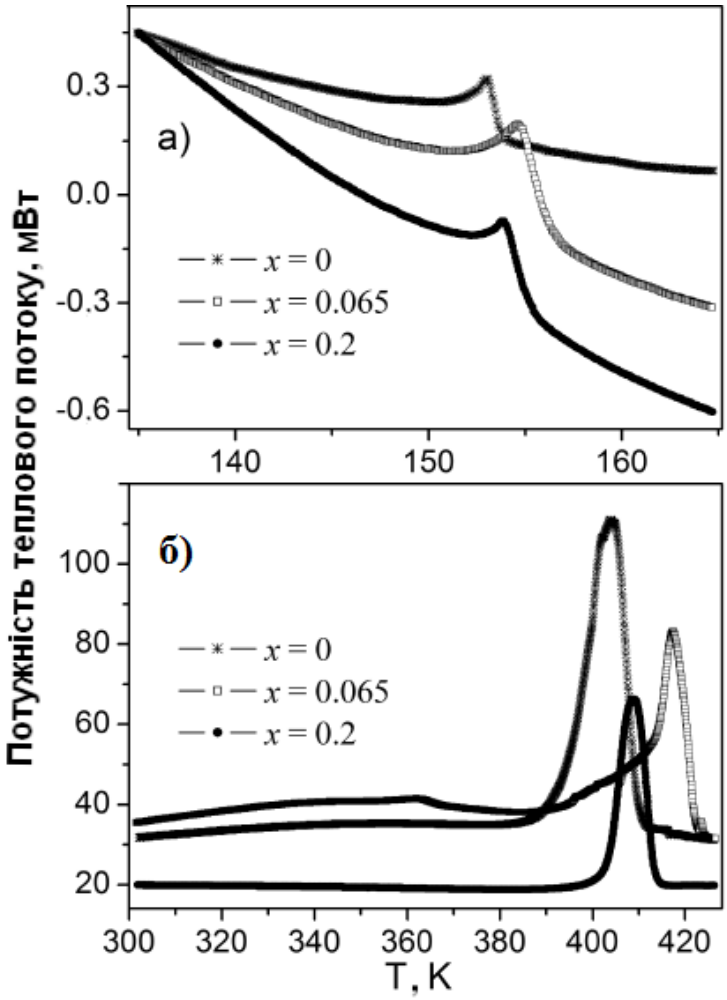


Рис. 3.1 Температурні залежності теплоємності $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ в околі сегнетоелектричного фазового переходу (а) і температури розкладу кристалів (б)

Нетривіальна залежність температури фазового переходу від концентрації Cr^{3+} зумовлена виникненням локальних деформацій ґратки в результаті ізоморфного заміщення іонів алюмінію іонами хрому. Можна припустити, що ці деформації внаслідок п’єзоелектричного ефекту впливають як на температуру Кюрі, так і на спонтанну поляризацію. Цей ефект також має вплив на динаміку доменних стінок і пов’язану з нею діелектричну дисперсію [74]. Можна також констатувати, що ці локальні деформації ґратки приводять і до термічного зміцнення сполуки (рис. 3.1 б).

Натомість, аналізуючи температурну залежність діелектричної

проникності кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ (x = 0; 0,065) (див. рис. 3.2 і рис. 3.3), бачимо, що легування хромом кристала DMAGaS істотно не впливає на температуру фазового переходу [75, 72, 25]. Дійсно, отримані температури фазових переходів T_{c1} = 136 K і T_{c2} = 117 K (в режимі охолодження), що обмежують сегнетоелектричну фазу, як для чистого кристала DMAGaS, так і для твердого розчину $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$, однакові.

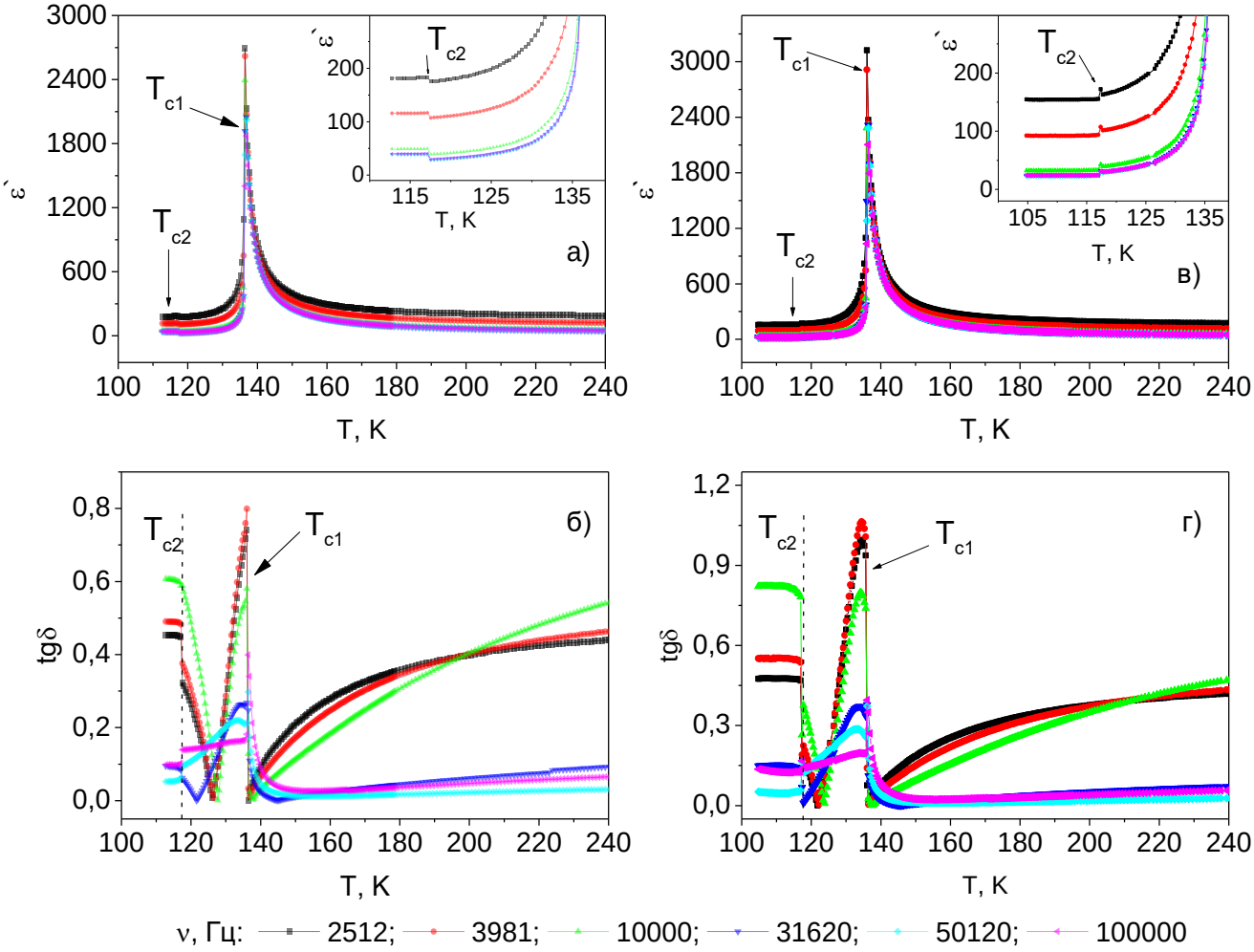


Рис. 3.2 Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності ε′ (а, в) і тангенса діелектричних втрат tg δ (б, г) для $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ (а, б: x = 0; в, г: x = 0,065), виміряні вздовж сегнетоелектричної осі X при різних частотах зовнішнього електричного поля, отримані в режимі охолодження. На вставках зображено температурні залежності діелектричної проникності в околі T_{c2}

Такий незначний вплив домішки хрому на температури фазових переходів кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ може бути пояснений ближчими розмірами іонів Cr^{3+} і Ga^{3+} на відміну від пари Cr^{3+} і Al^{3+} [76].

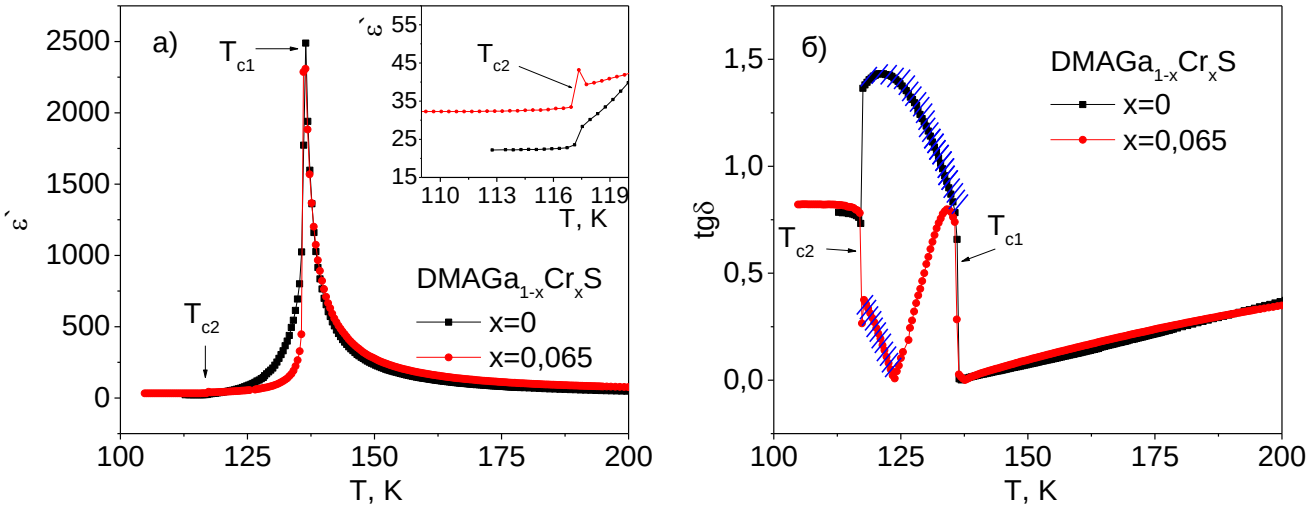


Рис. 3.3 Порівняння температурних залежностей дійсної частини діелектричної проникності ε′ (а) і тангенса діелектричних втрат tg δ (б) для кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ (x = 0; 0,065), отримані в режимі охолодження при частоті прикладеного поля 1 кГц

Попередні дослідження температурної еволюції діелектричної проникності вихідного кристала DMAGaS [77] вказують на виконання закону Кюрі-Вейса в області температур, вищих від сегнетоелектричного ФП аж до 150 К:

$$\chi = \frac{C_+}{T - \Theta}, \tag{3.1}$$

де $\chi = \varepsilon - 1$, C_+ – константа Кюрі-Вейса, а Θ – температура Кюрі-Вейса.

Наші дослідження підтверджують, що діелектрична сприйнятливість також і для кристала $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ підлягає цьому закону (3.1) в параелектричній фазі аж до 170 К (рис. 3.4) [4].

На рис. 3.4 чітко видно відхилення від прямолінійності температурної

залежності оберненої діелектричної сприйнятливості при температурах $T > 170$ K. Це можна пояснити впливом протонної провідності при вищих температурах. Подібна ситуація раніше спостерігалось в ізоструктурних твердих розчинах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ [74]. Поведінка оберненої сприйнятливості в околі фазового переходу T_{c1} вказує на те, що він відноситься до першого роду, на відміну від кристала $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, який зазнає сегнетоелектричного ФП другого роду [24, 74, 76].

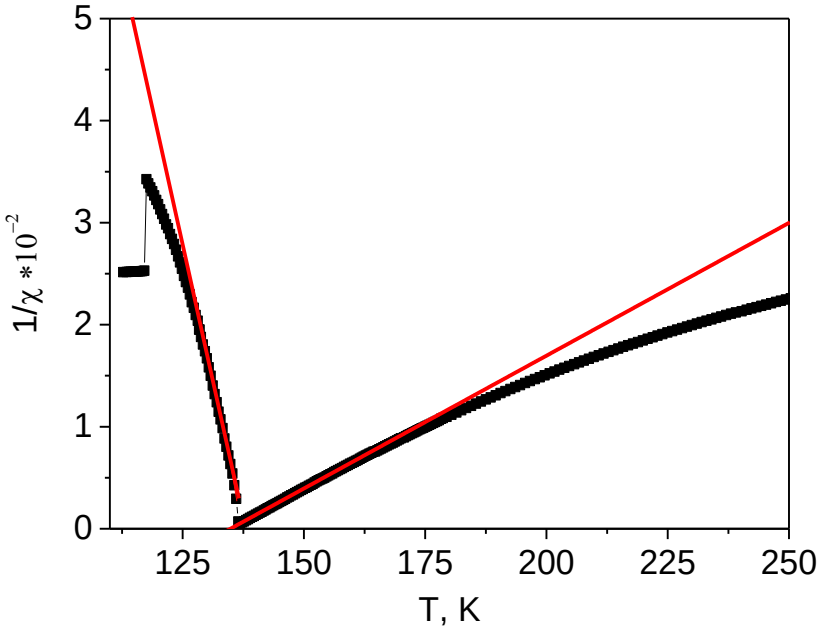


Рис. 3.4 Обернена діелектрична сприйнятливість кристала $DMAGa_{0.935}Cr_{0.065}S$ як функція від температури, отримана при прикладеному полі з частотою 100 кГц

Таблиця 3.2 ілюструє параметри закону Кюрі-Вейса для досліджуваних кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0$; 0,065) у порівнянні з відповідними даними, отриманими в [7] для $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ (x = 0; 0,065; 0,2). Отримані значення констант Кюрі-Вейса $C_+ = (1500 \div 4200)$ K є типовими для фазового переходу типу впорядкування [78].

Таблиця 3.2 Параметри закону Кюрі-Вейса для твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ і $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ з різною концентрацією хрому (дані, позначені *, взяті з роботи [7])

	$DMAGa_{1-x}Cr_xS$		$DMAAl_{1-x}Cr_xS$*		
x	0	0,065	0	0,065	0,2
Θ, K	135,5	136,9	152	155,8	153,2
C_+, K	3842	4112	2410	1528	4216
C_-, K	357	469	424	424	657

При досить високих для прояву динаміки доменних стінок частотах вимірювального поля (див. рис. 3.2 а і рис. 3.5 а) співвідношення сталих Кюрі-Вейса для областей, що знаходяться відповідно вище і нижче ФП, є близьким до 8-ми, що є характерним для ФП першого роду ($C_+/C_-\big|_{DMAGa_{0.935}Cr_{0.065}S} = 8{,}7$) [79].

3.2. Вплив ізоморфного заміщення іона металу на діелектричну дисперсію у кристалах $DMAGa_{1-x}Cr_xS$

Аналіз різних релаксаційних процесів у кристалі $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ доцільно здійснювати за аналогією до відповідних процесів у вихідному кристалі DMAGaS, описаних у [77]. У цій роботі було показано, що діелектрична дисперсія дебаївського типу, яка проявляється у параелектричній фазі ($T > T_{c1}$) кристала DMAGaS у дуже широкому частотному діапазоні (ν = 100 Гц ÷ 30 МГц), пов’язана з переорієнтацією диметиламонієвих катіонів. Саме ця дисперсія діелектричних параметрів спостерігається і у кристалі $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ при температурі, вищій за T_{c1} (рис. 3.2). Насамперед це чітко видно на температурних залежностях тангенса діелектричних втрат (рис. 3.2 б і г).

Коли температура наближається до сегнетоелектричного ФП, то певна

орієнтація катіона DMA^+ стає більш імовірною, що приводить до перетворення дебаївської діелектричної дисперсії у сегнетоелектричну фундаментальну дисперсію, яка у випадку з кристалом $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ проявляє себе на відносно високих частотах прикладеного поля, починаючи від 10 кГц [73]. Це стосується насамперед температурно-частотних залежностей тангенса діелектричних втрат кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$. Насправді, при температурах, нижчих за T_{c1}, при яких спостерігаються стрибкоподібні аномалії цього параметра (рис. 3.2 б і г, рис. 3.3 б), чітко видно відносно широкі піки. Їхня інтенсивність зменшується, а півширина зростає зі збільшенням частоти, що характерно для фундаментальної сегнетоелектричної дисперсії [4].

Окрім цих аномалій в досліджуваних зразках на температурних залежностях tgδ в діапазоні низьких частот у сегнетоелектричній фазі спостерігається частина дуже широких максимумів. Вони зсуваються в бік нижчих температур при зменшенні частоти вимірювального поля (рис. 3.2 б і г). Така залежність пов’язана з динамікою доменних стінок [80]. Ці широкі максимуми не проявляються повністю в досліджуваній області частот на відміну від випадку $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ [74], оскільки кристали $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ зазнають другого ФП при T_{c2} в антисегнетоелектричну фазу.

Аналізуючи ці максимуми на температурних залежностях tgδ (рис. 3.2 б і г, рис. 3.3 б), які відповідають динаміці доменних стінок, можна зробити висновок, що вони суттєво зміщені у бік нижчих температур у $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ порівняно з вихідним кристалом (на рис. 3.3 б відповідна ділянка заштрихована синім кольором). Це зміщення можна вважати найпомітнішим проявом впливу ізоморфного заміщення іонів металу на динаміку доменних стінок. Відповідна низькочастотна діелектрична дисперсія також проявляється і на температурно-частотних залежностях дійсної частини діелектричної проникності, але не так очевидно як на відповідних залежностях тангенса діелектричних втрат [4].

Дуже подібна поведінка діелектричних параметрів спостерігалася у кристалах групи KDP, а також у випадку номінально чистих DMAAlS,

дейтерованих кристалів DMAAlSD та кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, і була пов'язана із переорієнтацією диполів у доменних стінках під впливом прикладеного змінного поля [74, 81]. Завдяки цьому доменні стінки можуть рухатися, а переорієнтація відповідних диполів збільшує діелектричну проникність кристала на відносно низьких частотах. При досягненні певного значення температури "замороження" T_f, диполі вже не можуть переорієнтовуватися, що приводить до припинення руху доменних стінок і, відповідно, до різкого зменшення діелектричної проникності кристала [81].

На рис. 3.5 зображено для порівняння частотні залежності ε' і ε'' для кристалів DMAGaS (а, б) та $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ (в, г). Для обох зразків при температурах, нижчих за T_{c1}, чітко спостерігається діелектрична дисперсія релаксаційного типу, пов'язана з рухом доменних стінок. Це саме явище спостерігалося раніше в ізоструктурних кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ у сегнетоелектричній фазі [72, 74]. Дійсно, частотні залежності ε' (рис. 3.5 а, в) мають сходинкоподібний вигляд, що характерно для дисперсії релаксаційного типу. При охолодженні ці сходинки зсуваються в бік нижчих частот і стають меншими за висотою.

На частотних залежностях ε'', зображених у логарифмічній шкалі (рис. 3.5 б, г), видно широкі піки, які зсуваються у низькочастотний діапазон і стають ширшими і нижчими при охолодженні. Такі дані відображають своєрідну поведінку часів релаксації, функція розподілу яких істотно залежить від температури. Розглянута діелектрична дисперсія у вимірюваному частотному діапазоні цілковито зникає вище від T_{c1}. Подібна поведінка притаманна і кристалам DMAAlS та дейтерованим DMAAlSD [74].

На рис. 3.5 а і в чітко видно дві сходинки, що відповідають за два різні релаксаційні процеси – рух доменних стінок і фундаментальну сегнетоелектричну дисперсію [4]. Вони чітко розділяються за частотою при нижчих температурах і перекриваються при наближенні до T_{c1}. На жаль, можна спостерігати тільки частину низькочастотної сходинки, яка характеризує динаміку доменних стінок, оскільки неможливо коректно виміряти

діелектричні параметри на частотах, нижчих за 100 Гц. Ця проблема пов'язана з проявом явища п'єзоелектричного резонансу і гармонік частоти електромережі 50 Гц.

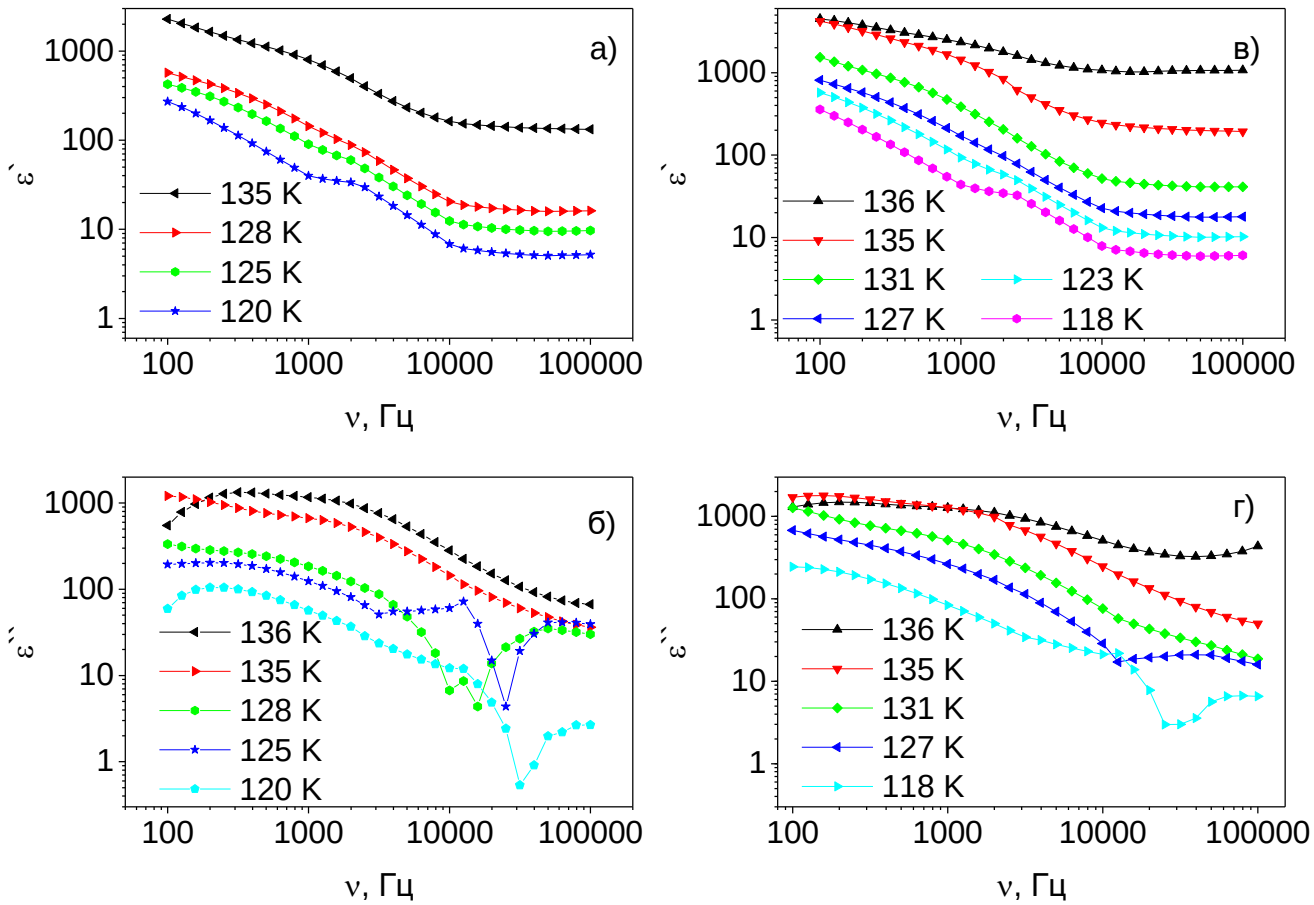


Рис. 3.5 Дисперсія дійсної та уявної частини діелектричної проникності у сегнетоелектричній фазі вихідного кристала DMAGaS (а, б) та $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ (в, г)

Необхідно відзначити дуже цікаву особливість обох порівнюваних кристалів – дуже різкі мінімуми на температурно-частотних залежностях тангенса діелектричних втрат, що спостерігаються в середині сегнетоелектричної фази (рис. 3.2 б, г; рис. 3.3 б). Вони відображають дуже стрімкий перехід від більш високочастотної фундаментальної дисперсії у дисперсію, пов'язану з динамікою доменних стінок. Така різка зміна пояснюється тим, що одні і ті ж диполі – DMA групи – є основою обох типів

дисперсії. Коли зразок охолоджується нижче від температури ФП T_{c1}, внаслідок різкого зростання поляризації у доменах зникають кластери, утворені групами DMA, відповідальні за критичне сповільнення релаксаційного процесу в точці Кюрі. Це означає, що доменна дисперсія виникає “за рахунок” фундаментальної сегнетоелектричної дисперсії [4].

Аналіз діаграм Коула-Коула дає додаткову інформацію щодо параметрів і природи діелектричних релаксаційних процесів [14]. Відповідні діаграми для обох кристалів – DMAGaS і $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ – наведені на рис. 3.6.

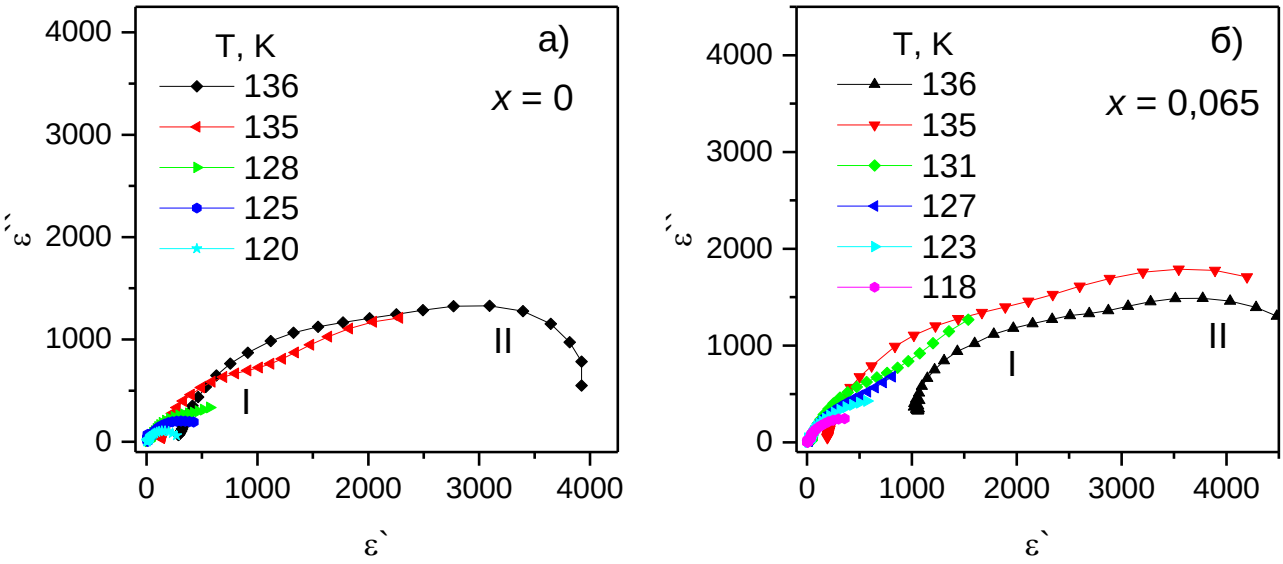


Рис. 3.6 Діаграми Коула-Коула у сегнетоелектричній фазі твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ ($x = 0$ – а; $x = 0,065$ – б), отримані у частотному діапазоні 100 Гц ÷ 1 МГц

Відповідно до наведених вище міркувань, діаграми для обох кристалів, отримані при температурах 135 і 136 К, чітко поділяються на дві частини – частину здеформованого півкола I, яка відповідає фундаментальній діелектричній дисперсії, та низькочастотну ділянку II, пов’язану з динамікою доменних стінок [4]. Релаксаційний процес при вищих частотах (ділянка I) спостерігається тільки в околі T_{c1}, оскільки при охолодженні зразків нижче від точки Кюрі відповідний час релаксації зменшується за рахунок руйнування

зкорельованих кластерів диполів під впливом зростаючих поляризації та коерцитивного поля. При нижчих температурах можна спостерігати лише частину значно здеформованого півкола, яке відповідає динаміці доменних стінок [80].

Для аналізу дисперсії, зумовленої рухом доменних стінок, доцільно використати феноменологічну модель, яку Курамото запропонував для опису комплексної діелектричної проникності [82]. Модель можна вважати адекватною для пояснення низькочастотної дисперсії в кристалах DMAGaS і $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$. Ця модель враховує нормальний розподіл часів релаксації і енергій активації релаксаційного процесу з температурною залежністю Фогеля-Фульхера. У такому випадку комплексну діелектричну проникність можна записати як [83]:

$$\varepsilon^*(\omega,t) = [\varepsilon_0(T) - \varepsilon_\infty(T)]\varepsilon^*_{rel}(\omega,T) + \varepsilon_\infty(T), \tag{3.2}$$

де ε_∞ і ε_0 – це величини діелектричної проникності на частотах вимірюючого поля, які прямують до нескінченості і нуля відповідно. Розподіл часів релаксації $g(\tau, T)$ повинен міститися в релаксаційній частині діелектричної проникності [74]:

$$\varepsilon^*_{rel}(\omega,t) = \int_0^\infty \frac{g(\tau,T)}{1+\mathrm{i}\omega\tau}\frac{\mathrm{d}\tau}{\tau}. \tag{3.3}$$

Згаданий вище нормальний розподіл включає температурну залежність Фогеля-Фульхера часів релаксації і енергій активації і може бути записаний як [74, 82]:

$$g(\tau,T)=\frac{T-T_0}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left\{-\frac{[(T-T_0)(\ln\tau-\ln\tau_0)-E_0]^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad (3.4)$$

де T_0 – температура Фогеля-Фульхера, за якої час релаксації досягає безмежності; τ_0 – час релаксації при “нескінченній” температурі; σ – півширина розподілу енергій активації.

На підставі таких міркувань можна отримати співвідношення для комплексної діелектричної проникності, яке можна знайти в [74, 82]. Відокремлюючи дійсну і уявну частини цієї комплексної величини, отримаємо співвідношення, які можна безпосередньо використовувати для аналітичного опису низькочастотної діелектричної дисперсії [4]:

$$\varepsilon'(\omega,t)=\varepsilon_\infty(T)+B(T)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-[C(T)x-D(T)]^2}}{1+\omega^2e^{2x}}\mathrm{d}x, \quad (3.5)$$

$$\varepsilon''(\omega,t)=\omega B(T)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-[C(T)x-D(T)]^2+x}}{1+\omega^2e^{2x}}\mathrm{d}x. \quad (3.6)$$

У цих співвідношеннях використані такі позначення:

$$B(T)=[\varepsilon_2(T)-\varepsilon_\infty(T)]\frac{T-T_0}{\sqrt{2\pi}\sigma}, \quad (3.7)$$

$$C(T)=\frac{T-T_0}{\sqrt{2\pi}\sigma}, \quad (3.8)$$

$$D(T)=\frac{(T-T_0)\ln\tau_0+E_0}{\sqrt{2}\sigma}. \quad (3.9)$$

З використанням методу найменших квадратів і процедури, описаної вище можна отримати такі важливі параметри для кристалів DMAGaS та $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$, як температура Фогеля-Фульхера T_0, час релаксації τ_0 при

температурі, що прямує до нескінченості, середнє значення E_0 та дисперсію σ для розподілу енергії активації (таблиця 3.3) [4].

На рис. 3.7 наведені приклади апроксимації дійсної і уявної частини діелектричної проникності з використанням формул (3.5) і (3.6) для кристалів DMAGaS (а і б) та $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ (в і г). Криві, отримані таким чином (неперервні лінії на рис. 3.7) відповідають чистому процесу діелектричної релаксації, пов'язаному з динамікою доменних стінок. Вони добре "лягають" на відповідні експериментально отримані частотні залежності досліджуваних кристалів. На основі лінійної апроксимації температурних залежностей параметрів *C* та *D* було отримано важливі параметри динаміки доменних стінок для кристалів DMAGaS та $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ (таблиця 3.3) [4].

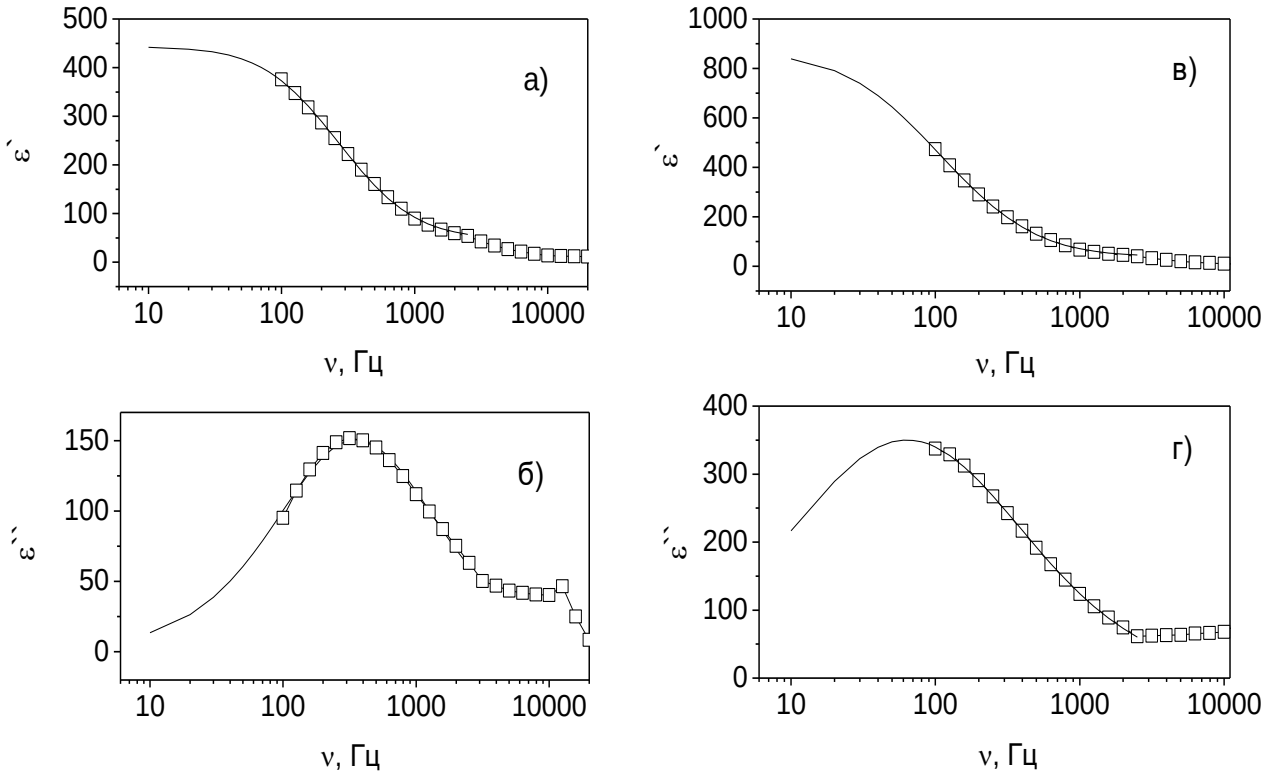


Рис. 3.7 Апроксимація частотних залежностей дійсної та уявної частини діелектричної проникності з використанням формул (3.5) і (3.6) для кристалів DMAGaS при $T = 125$ K (а і б) та $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ при $T = 121$ K (в і г). Квадрати – експериментальні дані, суцільна лінія – апроксимовані криві

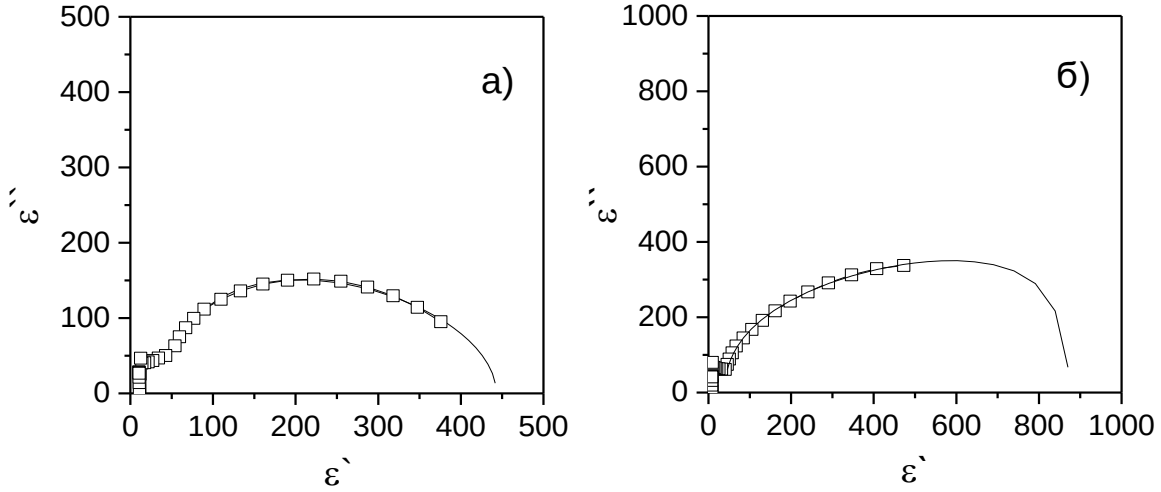


Рис. 3.8 Приклади діаграм Коула-Коула для вихідного кристала DMAGaS при T = 125 К (а) та для $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ при T = 121 К (б), отримані на основі експериментальних даних (квадрати) та апроксимованих даних (суцільна лінія)

Використовуючи описаний вище підхід, можна отримати апроксимаційні криві для діаграм Коула-Коула, що відповідають чистому процесу діелектричної релаксації, пов’язаному з рухом доменних стінок (див. для прикладу рис. 3.8). Слід зазначити, що на цих діаграмах експериментальні дані і апроксимаційні криві незалежні між собою. Ці діаграми, як і у випадку ізоструктурних кристалів DMAAlS і $DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$ [74], виявилися істотно асиметричними. Цей факт підтверджує адекватність зробленого припущення щодо розподілу часів релаксації та енергій активації [4].

Порівнюючи параметри процесу діелектричної релаксації для кристалів $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ і DMAGaS (див. таблицю 3.3), бачимо, що твердий розчин з хромом характеризується більшими значеннями часу релаксації і середньої енергії активації та ширшим розподілом енергій активації порівняно з вихідним кристалом DMAGaS [4]. Це пояснюється тим, що іони хрому за рахунок більших розмірів відносно іонів ґалію можна розглядати як джерела локальних деформацій ґратки, що приводять до утворення більш масових дипольних кластерів в околі сегнетоелектричного фазового переходу. Цей процес

супроводжується підвищенням часу релаксації, енергії активації і півширини розподілу енергій активації. Окрім того, температура заморожування доменних стінок T_0 зменшується при внесенні в структуру кристалів DMAGaS іонів хрому. Ці результати добре корелюють з даними, наведеними на рис. 3.3 б, де чітко видно, що заміщення іонів металу приводить до зміщення широких максимумів, що характеризують дисперсію, пов'язану з рухом доменних стінок, до нижчих температур (заштрихована область на рис. 3.3 б).

Таблиця 3.3 Параметри діелектричної дисперсії, пов'язаної з рухом доменних стінок у кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (Me = Al, Ga); дані, позначені *, взяті із роботи [74]

	σ, K	T_0, K	τ_0, c	E_0, K
DMAGaS	9,1	100,4	$3{,}3\times10^{-6}$	216
$DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$	23,5	76,8	$3{,}4\times10^{-5}$	332
DMAAlS*	10,3	116,0	$5{,}80\times10^{-7}$	62,8
$DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$*	29,8	126,0	$1{,}07\times10^{-5}$	86,0
$DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ *	23,5	113,1	$2{,}95\times10^{-5}$	98,4

Порівнюючи параметри діелектричної дисперсії твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ і $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ варто відзначити, що кристали з ґалієм характеризуються вужчим розподілом енергій активації та більшим часом релаксації, що пояснює, чому для цих сполук характерна описана вище більш різка зміна характеру діелектричної дисперсії на температурно-частотних залежностях tgδ по відношенню до кристалів з алюмінієм. Варто також відзначити, що отримане нами значення часу релаксації для вихідного кристала DMAGaS (див. таблицю 3.3) досить близьке до часу релаксації

фундаментальної діелектричної дисперсії $\tau = 2{,}17 \times 10^{-7}$ с, визначеного у [77], що пояснює виявлене нами співіснування обох типів дисперсії у дуже вузькому частотному і температурному діапазоні.

3.3. Природа магнітоелектричної взаємодії у кристалах $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2{\times}6H_2O$

Температурна залежність магнітної сприйнятливості (рис. 3.9) кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ свідчить, що введення іонів хрому у структуру вихідного кристалу DMAAlS приводить до виникнення парамагнітної поведінки з можливим подальшим ФП у феромагнітну фазу.

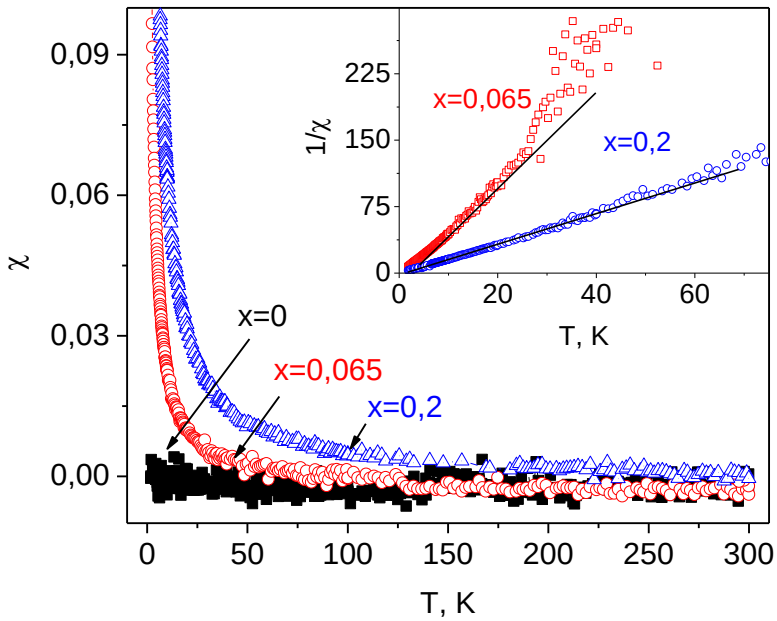


Рис. 3.9 Температурна залежність магнітної сприйнятливості для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$; на вставці – температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості, апроксимована з використанням співвідношення (3.10)

Авторами роботи [27] було зроблено висновок, що температурна залежність магнітної сприйнятливості підлягає модифікованому закону Кюрі-

Вейса. Однак більш детальний аналіз експериментальних даних у ширшому температурному діапазоні засвідчив, що температурні залежності оберненої сприйнятливості для обох кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ є прямими лініями у широкому діапазоні температур, які описуються звичайним законом Кюрі-Вейса:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \tag{3.10}$$

де χ – магнітна сприйнятливість, C – константа Кюрі, що залежить від речовини, $T_c = \Theta$ – температура Кюрі. Відповідні значення T_c для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, отримані шляхом апроксимації залежностей на вставці до рис. 3.9, наведені у таблиці 3.4. Вони вказують на температури гіпотетичного переходу у феромагнітну фазу для обох кристалів, які, однак, знаходяться у технічно важкодоступній області.

Таблиця 3.4 Значення температури Кюрі для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$

x	T_c, K
0,065	1,24
0,2	1,02

Нещодавно виявлена можливість індукувати магнітоелектричні взаємодії і керувати знаком коефіцієнта таких взаємодій у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, описана в [27], заслуговує неабиякої уваги і подальших досліджень. Рис. 3.10 ілюструє вплив магнітного поля на температурні залежності спонтанної поляризації кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ залежно від концентрації хрому. Отримані дані узгоджуються з даними авторів роботи [27], які аналізували вплив магнітного поля на температурні залежності піроелектричного струму у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ з різною концентрацією хрому. Зі зростанням магнітного поля інтенсивність піка піроструму збільшувалася, а його

положення зміщувалося в бік вищих температур для кристала з $x = 0{,}065$, тоді як при $x = 0{,}2$ спостерігався протилежний ефект [27, 84]. Аналіз наших даних показує, що прикладене магнітне поле приводить до зниження поляризації у зразку з концентрацією хрому $x = 0{,}065$ (рис. 3.10 а) і її суттєвого підвищення для зразка з $x = 0{,}2$ (рис. 3.10 б) порівняно з вихідним кристалом з $x = 0$.

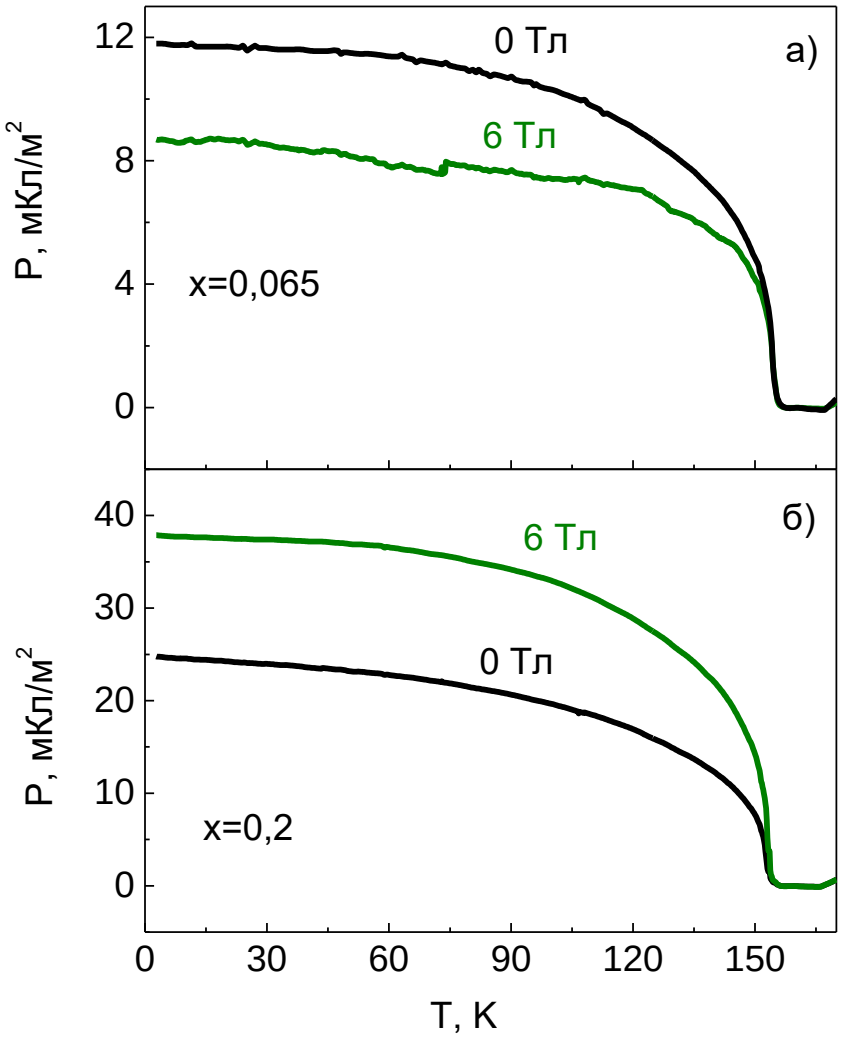


Рис. 3.10 Вплив магнітного поля на температурні залежності спонтанної поляризації кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ з різною концентрацією хрому

На основі вимірювань температурних залежностей піструму для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ у прикладеному магнітному полі авторами [27] було

пораховано і побудовано температурну залежність коефіцієнта МЕ взаємодії (рис. 3.11).

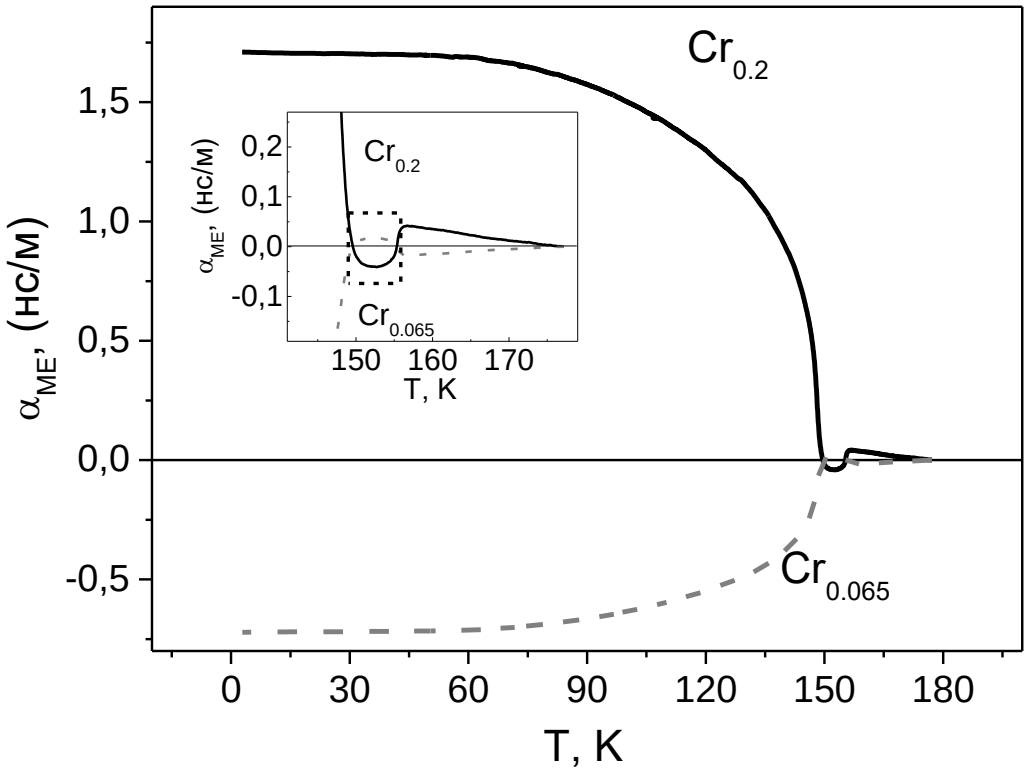


Рис. 3.11 Температурні залежності коефіцієнтів МЕ взаємодії для паралельної орієнтації магнітного поля та спонтанної поляризації у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ (x = 0,065; 0,2) [27]. Вставка відображає збільшену ділянку поблизу T_{c1}

Як видно з рис. 3.11, МЕ взаємодія є сильнішою для кристала з вмістом Cr x = 0,2. Абсолютна величина коефіцієнта α_{ME} монотонно зменшується при нагріванні зразка в межах сегнетоелектричної фази аж до температури T_{c1}. Водночас обидва кристали характеризуються стрибкоподібною зміною цього коефіцієнта в точці T_{c1}. При цьому слабка магнітоелектрична взаємодія існує у параелектричній фазі. Ця залежність добре узгоджується із польовими залежностями поляризації (рис. 3.10). Температурну залежність коефіцієнта МЕ взаємодії в околі СЕ ФП доцільно проаналізувати на основі феноменологічного

підходу. З іншого боку, походження МЕ ефекту у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ і його нетривіальна залежність від концентрації хрому важливо пояснити на мікроскопічному рівні.

Традиційно МЕ ефект в монокристалі описують теорією Ландау [85, 86], записуючи вільну енергію системи F через прикладене магнітне поле $\boldsymbol{H}$, i-та компонента якого позначена як H_i , а також прикладене електричне поле $\boldsymbol{E}$, i-та компонента якого позначена як $E_{i.}$ (3.11). Варто зауважити що $E_{i.}$ розглядається як результуюче поле, яке діє на частинку. Для початку розглянемо нефероїчну фазу по відношенню до магнітного чи сегнетоелектричного варіантів впорядкування, у якій температурно залежні поляризація $P_i(T)$ (мкКл·см$^{-2}$) та намагнічення $M_i(T)$ (виражене в магнетонах Бора на формульну одиницю) є нульовими за відсутності зовнішнього поля та не проявляють петлі гістерезису [5]. Вільну енергію для такого варіанту в системі СІ можна записати як:

$$-F(E,H) = \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_{ij}E_iE_j + \frac{1}{2}\mu_0\mu_{ij}H_iH_j + \alpha_{ij}E_iH_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}E_iH_jH_k + \\ + \frac{\gamma_{ijk}}{2}H_iE_jE_k + \cdots \tag{3.11}$$

Перший доданок у рівнянні (3.11) описує внесок, зумовлений прикладеним електричним полем, де ε_0 – діелектрична проникність у вакуумі, а відносна діелектрична проникність $\varepsilon_{ij}(T)$ є тензором другого рангу, який зазвичай не залежить від E_i у нефероїчних матеріалах. Другий доданок у рівнянні (3.11) – це магнітний еквівалент першого доданка, де $\mu_{ij}(T)$ – відносна проникність, а μ_0 – магнітна проникність вакууму. Третій доданок співвідношення (3.11) описує лінійну МЕ взаємодію з коефіцієнтом $\alpha_{ij}(T)$, а тензори третього рангу $\beta_{ijk}(T)$ та $\gamma_{ijk}(T)$ описують магнітоелектричні взаємодії вищих порядків.

У запропонованій схемі усі магнітоелектричні коефіцієнти включають параметри, незалежні від поля: $\varepsilon_{ij}(T)$ та $\mu_{ij}(T)$. МЕ ефект можна описати через залежності $P_i(H_j)$ та $M_i(E_j)$. Рівняння (3.12) отримано з диференціювання рівняння (3.11) при $E_i = 0$. Відповідна операція щодо H_i дає змогу отримати рівняння (3.13) для залежності намагнічення від електричного поля [5]:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} H_j H_k + \cdots \tag{3.12}$$

та

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ji} E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k. \tag{3.13}$$

У фероїчній фазі наведений аналіз не є таким точним, оскільки $\varepsilon_{ij}(T)$ та $\mu_{ij}(T)$ демонструють гістерезисну залежність від прикладеного поля. При цьому, фероїки краще описувати в термінах результуючого, а не прикладеного поля [87]. Такий підхід дає змогу врахувати потенційно значні фактори деполяризації чи розмагнічування в скінченному середовищі, при цьому константи взаємодії тоді будуть функціями виключно температури, як у стандартній теорії Ландау. На практиці результуючі електричні та магнітні поля можна замінити у такому наближенні поляризацією та намагніченістю відповідно [88].

Мультифероїки, які мають сегнетоелектричні та феромагнітні властивості, можуть проявляти великий лінійний МЕ ефект. Це зумовлено тим, що сегнетоелектричні та феромагнітні матеріали доволі часто (але не завжди) мають велику магнітну та діелектричну проникність, а α_{ij} обмежується комбінацією геометрично усереднених діагоналізованих тензорів ε_{ij} та μ_{ij} як [88]:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj}. \tag{3.14}$$

Співвідношення (3.14) отримане з (3.11) на основі припущення, що перші три доданки в (3.11) є більшими за нуль за умови нехтування доданками вищих порядків. Воно демонструє умову стабільності по відношенню до ε_{ij} та μ_{ij}, однак коли відбувається ФП у впорядковану фазу, параметри α_{ij}, ε_{ij} та μ_{ij} набувають уже нових значень і нерівність (3.14) може не виконуватись. Варто зазначити, що великі значення ε_{ij} не обов'язково є характерними тільки для фероїків. Подібне можна зазначити і по відношенню до магнітної проникності μ_{ij}.

Досліджувані кристали $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ зазнають фазового переходу в сегнетоелектричну фазу при T_{c1} і всередині цієї фази вони навряд чи будуть описуватись співвідношеннями (3.11 ÷ 3.14) з урахуванням вище зазначених причин. З іншого боку, можна застосувати такий підхід для опису вузького діапазону температур поблизу T_{c1}. Дійсно, трохи нижче від цієї точки кристал втрачає центр інверсії, хоча спонтанна поляризація залишається ще дуже малою, і її внеском у вільну енергію (3.11) можна знехтувати. У цьому конкретному випадку можна також знехтувати внеском п'єзоелектричного ефекту у (3.11), хоча він може ставати дуже істотним при пониженні температури, коли спонтанна поляризація істотно зросте. За таких обставин можна використати оцінку (3.14) для аналізу магнітоелектричних коефіцієнтів.

Насамперед це стосується вузького температурного діапазону від 150 до 155 К, що характеризується зміною знака МЕ коефіцієнта на його межах (див. вставку на рис. 3.11). Ми взяли максимальні значення діелектричної проникності для розрахунку добутку у правій частині нерівності (3.14). При цьому були використані значення цього параметра, виміряні на частоті 1 кГц, тобто в області частот, коли внесок фундаментальної діелектричної дисперсії і дисперсії, зв'язаної з доменною динамікою, є мінімальним. Ці дані були визначені з температурно-частотних залежностей діелектричних параметрів кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ і відповідних діаграм Коула-Коула [7, 89]. За

вказаних умов величини діелектричної проникності можна вважати певними константами для конкретного твердого розчину.

Отримані дані оцінки коефіцієнта МЕ взаємодії наведені в таблиці 3.5 [5]. Можна зробити висновок, що для $DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$ нерівність (3.14) виконується, що підтверджує адекватність запропонованого підходу.

Для $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$ нерівність (3.14) не виконується, але на якісному рівні підтверджується, що зростання концентрації хрому приводить до істотного зростання коефіцієнта МЕ взаємодії насамперед завдяки істотному зростанню максимального значення діелектричної проникності в точці Кюрі. Зрозуміло, що при температурах, вищих від температури ФП ($T > 155$ K), лінійний МЕ ефект заборонений наявністю центра інверсії, однак, як видно з рис. 3.11, експериментально отриманий коефіцієнт α_{ME} ненульовий навіть трохи вище точки Кюрі. Така поведінка, як і невиконання нерівності (3.14) для концентрації хрому $x = 0,2$, пов’язані з тим, що досліджувані кристали навряд чи можна розглядати як середовище, вільне від механічних напружень, оскільки ізоморфне заміщення іона металу повинно супроводжуватись виникненням локальних деформацій ґратки і п’єзоелектричним внеском у виразі для вільної енергії (3.11) уже не можна знехтувати, особливо у випадку кристалів $DMAAl_{0,8}Cr_{0,2}S$. При охолодженні обох кристалів істотно нижче від точки Кюрі T_{c1} спостерігається значне збільшення абсолютної величини коефіцієнта МЕ, пов'язане зі зростанням спонтанної поляризації [5].

Таблиця 3.5 Параметри МЕ ефекту для кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$

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

Нетривіальний вплив ізоморфного заміщення іона металу на температуру фазового переходу, спонтанну поляризацію і характер МЕ взаємодії вимагає детального розгляду. Більше того, як засвідчує проведений аналіз, виявлені ефекти є взаємно пов'язаними. Як уже зазначалося, впровадження більших за розміром магнітних іонів хрому (R_{iCr} = 0,6115 Å; R_{iAl} = 0,535 Å) у ґратку вихідного кристала DMAAlS породжує її локальну деформацію і робить зразок більш чутливим до впливу магнітного поля. При цьому, очевидно, що магнітоелектрична взаємодія реалізується завдяки опосередкованому впливу механічних деформацій [5].

Усі наведені експериментальні результати підтверджують наявність певного зв'язку між магнетизмом та сегнетоелектрикою в парамагнітному стані кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Існування МЕ взаємодії в парамагнітному стані є незвичним, і до цього часу відоме невелике число матеріалів, в яких спостерігалися подібні ефекти. Першою була згадка Хоу і Бломбергена в 1964 році про п'єзоелектричний парамагнітний кристал $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ [89]. Вони називали такий тип взаємодій як парамагнітнооелектричний ефект (ПМЕ). Вплив магнітного поля на електричну поляризацію спостерігався також у сегнетоелектрично-сегнетоеластичних парамагнітних фазах молібдатів рідкісноземельних металів, таких як $Tb_2(MoO_4)_3$ та $Gd_2(MoO_4)_3$ [90]. Автори пов'язали цей МЕ ефект з явищем магнітострикції, пов'язаної з іонами Tb^{3+} та Gd^{3+}, разом з п'єзоелектричним ефектом, притаманним сегнетоелектрикам. Подібно до цього, МЕ ефект в так званих метал-органічних структурах, до яких відносяться і досліджувані нами кристали, також може бути пов'язаний з магнітострикцією (магнітоеластичним ефектом).

Ситуація з МЕ взаємодією в $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ виглядає дуже схожою на ту, що спостерігалася в кристалах $[(CH_3)_2NH_2]Mn(HCOO)_3$, які також відносяться до метал-органічних структур [91]. Виникнення сегнетоелектричної поляризації у цій метал-органічній структурі зумовлене упорядкуванням водневих зв'язків [91]. У високотемпературній

параелектричній фазі катіони DMA в порожнинах ґратки динамічно невпорядковані: атоми азоту, які визначають орієнтацію водневих зв'язків, рівномірно розподілені між трьома еквівалентними положеннями. Нижче від 185 К, упорядкування водневих зв'язків за участю катіонів DMA приводить до зниження симетрії. Як наслідок, відбувається перехід з ромбоедричної до моноклінної симетрії (просторова група *Cc*, що є однією з 10-ти полярних точкових груп, які допускають існування сегнетоелектричних властивостей). Дані електронно-спінового резонансу та результати дослідження магнітної сприйнятливості засвідчили, що у моноклінній фазі спостерігається короткодіюча обмінна взаємодія між іонами Mn^{2+}, на відміну від вихідної ромбоедричної структури, очевидно, через зміну відстаней і кутів між іонами Mn-Mn [91].

Кореляція між обмінною взаємодією і деформацією ґратки проявляє себе як магнітострикція (магнітоеластичний ефект). Зокрема, останні дослідження Томсона та ін. з використанням методу резонансної ультразвукової спектроскопії підтвердили, що метал-органічним структурам притаманна магнітоеластична взаємодія такого типу [19].

Варто зауважити, що при ФП у вихідних кристалах DMAAlS та кристалах з ізоструктурно заміщеними іонами металу $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ відбувається зміна симетрії $2/m \rightarrow m$. Згідно з мікроскопічною моделлю ФП в DMAAlS, запропонованою у [19], за виникнення спонтанної поляризації при T_{c1} відповідає впорядкування групи DMA, яка може займати 2 позиції, що відрізняються повертанням диполя на 180°. У високо- та низькотемпературній фазах іонні групи належать до двох різних підґраток (елементарна комірка складається з двох трансляційно нееквівалентних груп). Орієнтації груп визначаються просторовою локалізацією атомів азоту, що належать до цих груп [92]. Всі катіони DMA беруть участь у формуванні водневих зв'язків з тривимірною структурою (рис. 1.2). Отже, впорядкування катіонів DMA пов'язані з упорядкуванням водневих зв'язків. Встановлено [19], що

сегнетоелектричне впорядкування груп DMA між положеннями атома азоту 1-2 супроводжується антисегнетоелектричним впорядкуванням між положеннями 3-4 і навпаки [92]. Цілком закономірно, що подібна поведінка буде спостерігатись і у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.

За аналогією до випадку $[(CH_3)_2NH_2]Mn(HCOO)_3$ можна зробити висновок, що баланс між енергіями обмінної та пружної взаємодії приводить до локального спотворення ґратки, що впливає на водневі зв'язки груп DMA і відповідно сегнетоелектричні властивості. Можна припустити, що така локальна магнітопружна взаємодія в парамагнітній фазі мала б бути істотно слабшою порівняно з магнітострикційним ефектом у впорядкованій магнітній фазі. У такому випадку необхідне вище значення магнітного поля для її спостереження.

Відзначимо, що запропонована вище модель, яка ґрунтується на виникненні локальних деформацій ґратки, може бути використана і для пояснення виявленої нетривіальної залежності температури Кюрі і спонтанної поляризації від прикладеного магнітного поля. Заміщення Al^{3+} на Cr^{3+} приводить до виникнення локальних деформацій кристалічної ґратки, які у свою чергу будуть супроводжуватися виникненням локальної поляризації внаслідок п'єзоелектричного ефекту. Магнітне поле через ефект магнітострикції впливатиме на ступінь локальної деформації кристалічної ґратки, а отже і на поляризацію [5].

Таким чином, виявлену нетривіальну залежність температури сегнетоелектричного ФП і величини поляризації від прикладеного магнітного поля можна пояснити в рамках моделі, що враховує вплив локальних деформацій ґратки, а також обмінної взаємодії Cr-Cr на два типи впорядкування групи DMA – сегнетоелектричне та антисегнетоелектричне [93]. Зважаючи на те, що внески, зумовлені цими двома типами впорядкування, мають протилежний знак, залежність сумарної поляризації від поля є нелінійною.

3.4. $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ – матеріал з керованими магнітоелектричними властивостями

Істотний вплив концентрації хрому на величину і знак МЕ взаємодії, продемонстрований вище, є підставою для використання твердих розчинів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ як ефективних МЕ матеріалів з керованими властивостями, особливо якщо взяти до уваги дуже високе значення коефіцієнта МЕ взаємодії $\alpha_{\text{ME}} = 1{,}7$ нс/м для кристала з $x = 0{,}2$. На основі цього явища нами було запатентовано матеріал з керованими магнітоелектричними властивостями [62].

Корисна модель [62] відноситься до галузі електрики, а саме до класу магнітних матеріалів мультифероїків з керованими магнітоелектричними властивостями, і може бути використана як магнітоелектричний матеріал для магнітних датчиків, постійних магнітів, що перемикаються електрикою завдяки виникненню намагніченості під дією постійного електричного поля, та для пристроїв магнітної пам'яті нового покоління.

Відома група магнітоелектричних матеріалів – мультифероїків $(PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3)_{(1-x)}$-$(PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3)_x$ $(0{,}1 \le x \le 0{,}9)$, які володіють магнітоелектричними властивостями при кімнатній температурі, проте мають складну і дорогу технологію отримання і занадто малий коефіцієнт МЕ взаємодії ($\alpha_{\text{ME}} \sim 10^{-3}$ нс/м) [94]. Також відомий МЕ метал-органічний матеріал $[(CH_3)_2NH_2]Mn(HCOO)_3$ [91] з коефіцієнтом МЕ взаємодії ~0,4 нс/м, який за своєю структурою та складом дуже близький до кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Цікаво, що ця сполука, як і $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, проявляє МЕ властивості у парамагнітній фазі.

Корисна модель [62] містить як вихідний матеріал діамагнітний кристалічний мультифероїк диметиламіналюмінійсульфат гексагідрат $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2{\times}6H_2O$ (DMAAlS), у який додатково уведена домішка іонів Cr^{3+} за такого співвідношення компонентів: Al^{3+}:Cr^{3+} = 1:0,065 або Al^{3+}:Cr^{3+} = 1:0,2. Використання домішки дає змогу підвищити коефіцієнт магнітоелектричної взаємодії та керувати його величиною і знаком.

Висновки до розділу 3

1. Досліджено вплив заміщення іону металу у кристалах $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ на фазові переходи та діелектричні властивості. За допомогою калориметричних досліджень підтверджено нелінійну залежність температури ФП від концентрації хрому у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, а також практичну відсутність впливу заміщення іона ґалію хромом на температури ФП у твердих розчинах $DMAGa_{1-x}Cr_xS$.
2. Отримано і проаналізовано температурно-частотні залежності комплексної діелектричної проникності кристалів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$, які відображають два близькі релаксаційні процеси у СЕ фазі, пов’язані із переорієнтацією групи DMA – фундаментальну діелектричну дисперсію і дисперсію, пов’язану з динамікою доменних стінок. Для аналізу останньої успішно використано модель, запропоновану Курамото [82], згідно з якою було отримати важливі параметри релаксаційного процесу. Встановлено, що заміщення ґалію хромом істотно впливає на параметри динаміки доменних стінок, зокрема, приводить до підвищення часу релаксації, енергії активації та півширини гаусіана, що описує розподіл часів релаксації, та до суттєвого зниження температури замороження доменних стінок.
3. Виявлено вагомий вплив магнітного поля на температурні залежності спонтанної поляризації кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, що дозволило створити матеріал з керованими магнітоелектричними властивостями, які можна змінювати шляхом регулювання концентрації хрому у твердому розчині на етапі вирощування кристала.
4. Запропонована феноменологічна модель для оцінки коефіцієнта МЕ взаємодії у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ в околі температури ФП T_{c1}, яка виявилася адекватною для кристала $DMAAl_{0,935}Cr_{0,065}S$. Виявлену нетривіальну залежність температури сегнетоелектричного ФП і величини поляризації від прикладеного магнітного поля можна пояснити в рамках

моделі, що враховує вплив локальних деформацій ґратки, зумовлених заміщенням Al^{3+} на Cr^{3+}, а також обмінної взаємодії Cr-Cr на два типи впорядкування групи DMA – сегнетоелектричне та антисегнетоелектричне. Зважаючи на те, що внески у поляризацію, зумовлені цими двома типами впорядкування, мають протилежний знак, залежність сумарної поляризації від поля є нелінійною.

РОЗДІЛ 4 ПРИРОДА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНОГО І МАГНІТНОГО ВПОРЯДКУВАННЯ, РОЗМІРНОГО ТА ПАРАМЕТРИЧНИХ ЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ ТА $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_xBr_{1-x}$

Нещодавно було зроблено крок вперед у напрямі інженерії мультифероїчних властивостей у представників широкої групи гібридних органічно-неорганічних сполук, яким притаманні ФП типу впорядкування [95, 96]. До цієї групи відносяться сполуки з метал-органічними структурами, які завдяки присутності “магнітних” іонів можна вважати потенційними мультифероїками [97]. Така можливість була реалізована у метал-органічній сполуці $(CH_3)_2NH_2Mn(HCOO)_3$, у якій саме завдяки впорядкуванню водневих зв’язків між компонентами метал-органічної структури відбувається ФП з параелектричної в антисегнетоелектричну фазу при 185 К, яка у свою чергу співіснує з феромагнітною фазою при охолодженні нижче від 8,5 К [98]. Ці результати дали поштовх до пошуку нових мультифероїків серед сполук з водневими зв’язками.

У зв’язку з цим виявилося дуже актуальним дослідження магнітних і магнітоелектричних властивостей уже відомих гібридних кристалічних структур з іонами перехідних металів і органічними комплексами, які є дуже перспективними об’єктами для запису і збереження інформації [99] чи створення магнітних датчиків, керованих електричним полем. Як виявилося, кристалічні сполуки групи $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ є перспективними кандидатами для вирішення цього завдання. У цій роботі на прикладі кристалів $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ (EACC) ми продемонструємо, що притаманну мультифероїкам поведінку дійсно можна реалізувати у представниках родини органічно-неорганічних перовскитів, яким притаманне сегнетоелектричне впорядкування за участю водневих зв’язків [100].

4.1. Особливості просторової модуляції структури і магнітні властивості кристалів EACC

На рис. 4.1 наведено схематичне зображення орторомбічної структури кристала EACC. Октаедри $CuCl_6$, здеформовані через ефект Яна-Теллера і розташовані у шаховому порядку один відносно одного, формують шари. Порожнини між октаедрами займають амонієві групи органічних катіонів, які утворюють сильні водневі зв'язки N-H···Cl з кожним іоном хлору (для спрощення схеми на рис. 4.1 не зображено атоми водню). Утворені шари накладаються один на одного, притягуючись Ван-дер-Ваальсівськими силами між алкільними групами. Стрілки на іонах міді є графічним представленням спінової конфігурації, що враховує вплив сусідніх шарів $CuCl_4^{2-}$ при нижчих температурах [15].

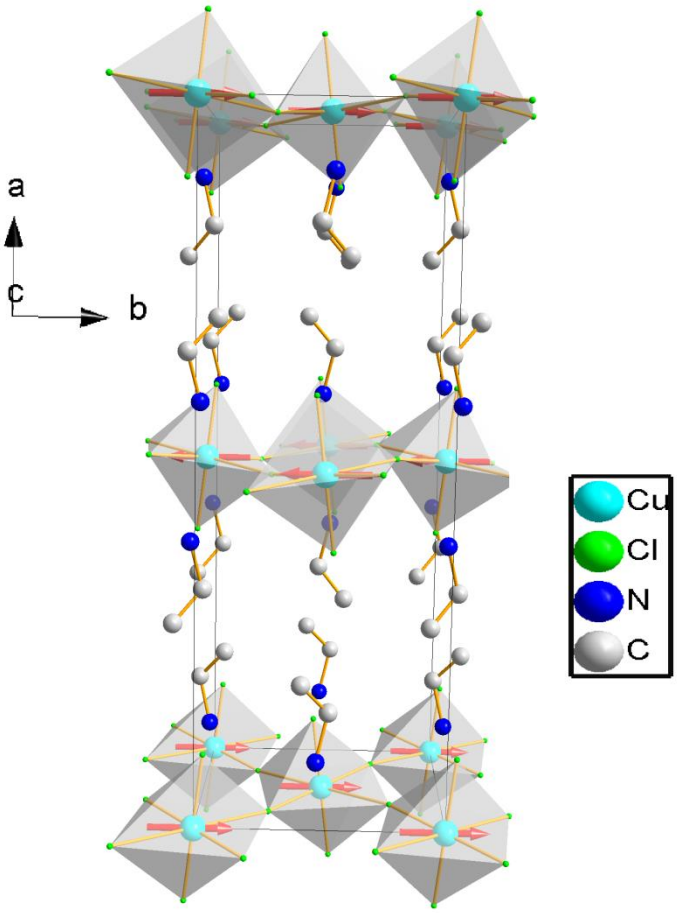


Рис. 4.1 Схематичне зображення структури кристала EACC при кімнатній температурі

Зображена на рис. 4.2 температурна залежність намагніченості кристала EACC чітко відображає ключову роль феромагнітних взаємодій, причому ці дані добре узгоджуються з результатами досліджень, проведених авторами [15, 16], які виявили магнітний ФП при T_c = 10,2 К.

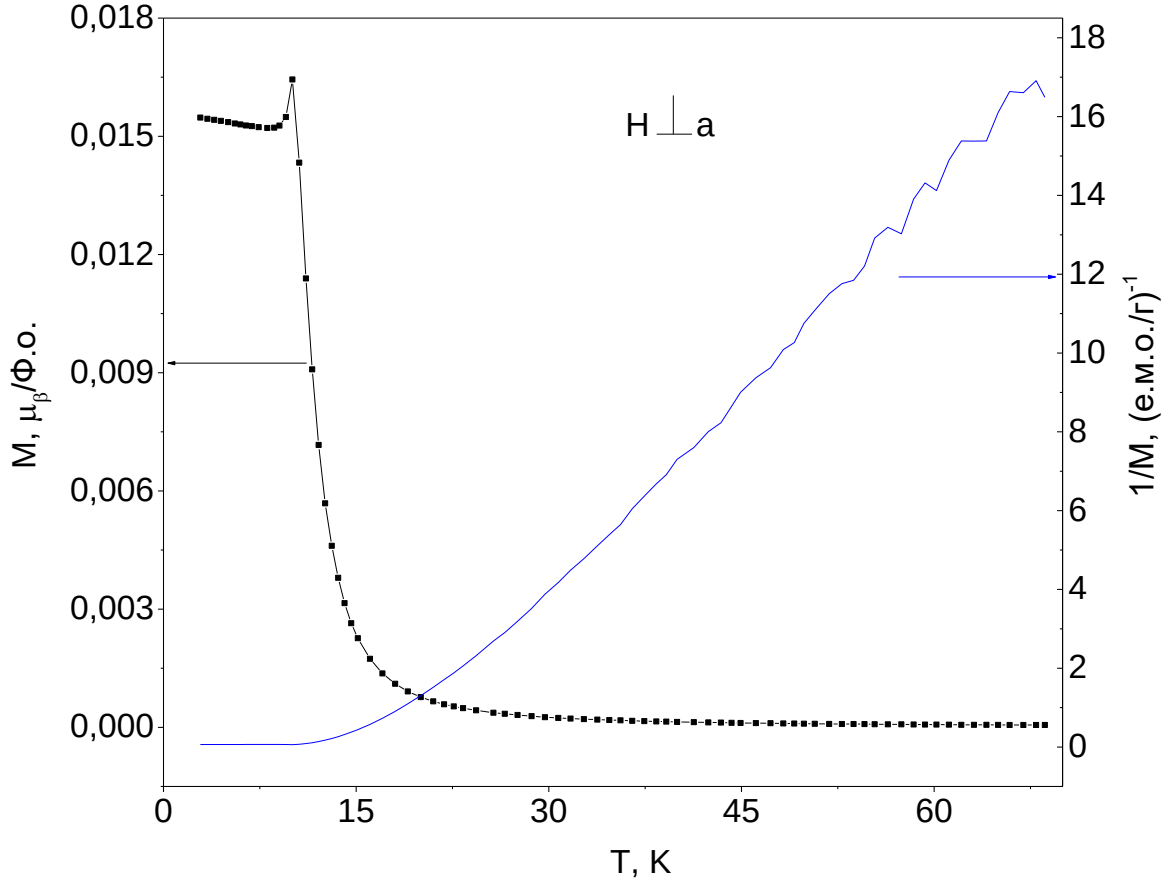


Рис. 4.2 Температурна залежність намагніченості кристала EACC (ліва шкала) та оберненої намагніченості (права шкала) при напруженості магнітного поля H = 10 Е

Петлі намагнічування, отримані при різних температурах (рис. 4.3) демонструють швидке насичення (досягаючи 1 μ_B в Cu^{2+} з S = ½ при T = 5 К), що є ключовим фактором наявності значної обмінної взаємодії нижче від ФП, що супроводжується магнітним впорядкуванням [8].

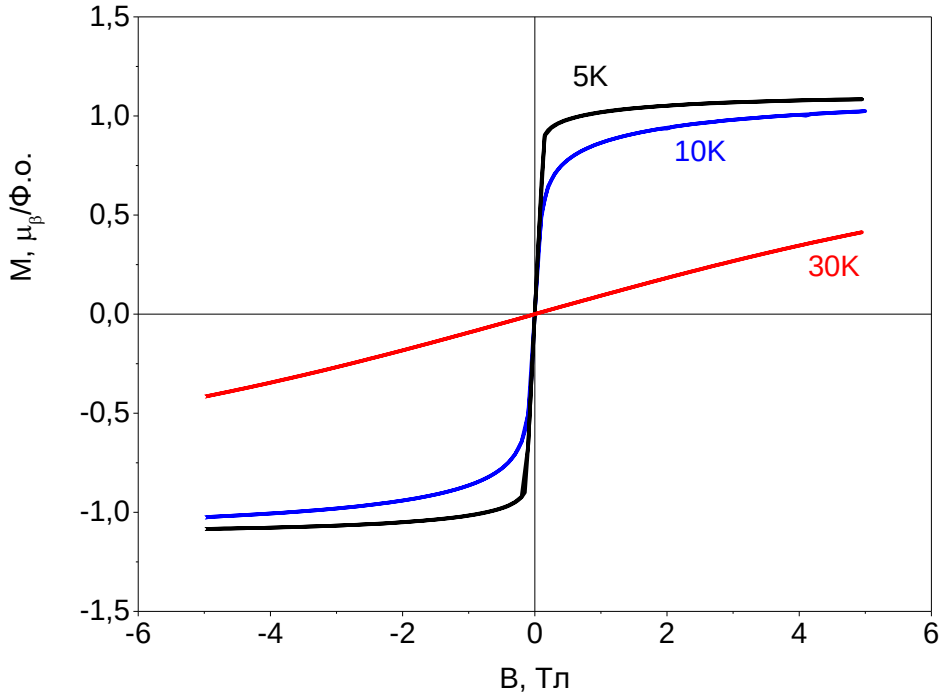


Рис. 4.3 Намагніченість кристала ЕАСС як функція магнітного поля при різних температурах

Раніше стверджувалося, що кристал ЕАСС виявляє властивості двовимірного феромагнетика Гейзенберга з домінуючим внутрішньошаровим обмінним зв'язком у широкому температурному діапазоні, $J/k_Б = 18{,}6$ К [15] для спінів найближчих сусідів – іонів Cu^{2+} (рис. 4.1). Однак така поведінка змінюється при охолодженні кристала до T_c, оскільки тут стає істотною міжшарова взаємодія J'. Незважаючи на невелике значення цієї міжшарової взаємодії ($J`/J \approx -8 \cdot 10^{-4}$ [101]), сприйнятливість набуває вигляду, притаманного для системи, що переходить до тривимірного антиферомагнітного впорядкування феромагнітних шарів (рис. 4.1). Це є наслідком суперпозиції внутрішньоплощинної феромагнітної взаємодії з дуже слабким антиферомантітним дірково-орбітальним впорядкуванням ($\ldots d_{x^2-z^2} - d_{y^2-z^2} - d_{x^2-z^2} - d_{y^2-z^2} \ldots$) у іонах Cu^{2+}, що займають центральне положення в антифродисторсійно укладених (в площині *bc*) і витягнутих за рахунок ефекту

Яна-Теллера октаедрах [8]. Ця мала антиферомагнітна взаємодія може істотно залежати від міжшарових відстаней та локальних напружень ґратки, що дозволяє впливати на неї у процесі підготовки зразків.

І справді, раніше було показано, що магнітні властивості сполуки ЕАСС сильно залежать від тиску [29]. Подібна ситуація притаманна й іншому кристалу з цієї ж групи - $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$ [102]. Оптичні властивості кристала ЕАСС також істотно залежать від тиску, проявляючись у п’єзохромному ефекті [103]. Виявлені специфічні ефекти пов’язані з чітко вираженою шаруватою структурою цих кристалів і, зокрема, зі зміною міжшарових відстаней як з температурою, так і під впливом зовнішніх чинників. Таким чином, зазначені ефекти носять чітко виражений розмірний характер [104].

4.2. Сегнетоелектричні і термохромні властивості кристалів ЕАСС

Хоча кристал ЕАСС відомий вже тривалий час, його сегнетоелектричні, діелектричні властивості, як і електрична поляризація, ще не досліджувалися в низькотемпературній області. Проте уже було відомо, що сполука ЕАСС зазнає складної послідовності ФП (рис. 1.3), які переважно пов’язані зі змінами у впорядкуванні алкіламонієвих ланцюгів [105, 106].

На основі проведених нами досліджень встановлено, що кристал ЕАСС характеризується виникненням доволі істотної спонтанної поляризації при його охолодженні до температур, нижчих за 247 К. На температурній залежності дійсної частини діелектричної проникності, отриманій в режимі охолодження (крива синього кольору на рис. 4.4), добре видно аномальну поведінку в діапазоні $200 \div 260$ К з чітко вираженим максимумом при $T_5 = 247$ К, що підтверджує наявність ФП. Варто зауважити, що велика ширина піка і порівняно невелике максимальне значення діелектричної проникності є характерним для невласного сегнетоелектричного ФП.

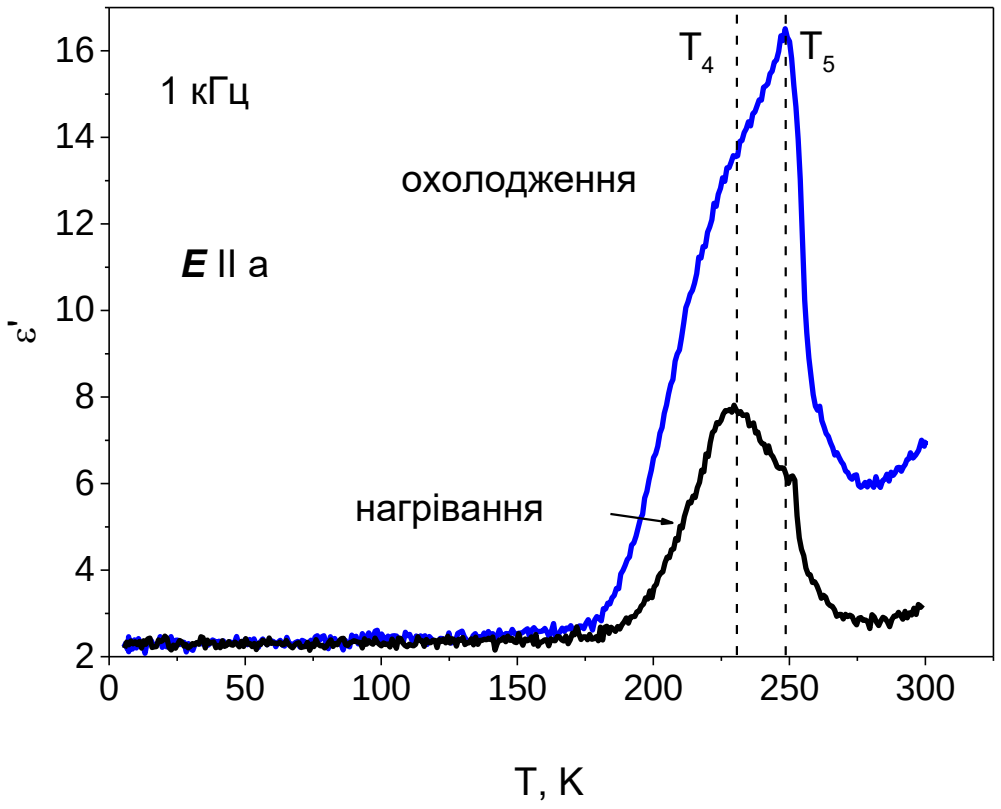


Рис. 4.4 Температурна еволюція діелектричної проникності кристала EACC в режимі нагрівання і охолодження на частоті 1 кГц

У першому наближенні можна припустити, що широка аномалія на залежності діелектричної проникності, отримана в режимі охолодження (рис. 4.4), свідчить про один ФП, а низькотемпературне крило, яке з'являється нижче за T_5, пов'язане з динамікою доменних стінок. Однак, у відповідних даних, отриманих в режимі нагрівання, можна розділити два близько розташовані максимуми в околі $T_4 = 232$ K і $T_5 = 247$ K, які, ймовірно, відповідають фазовим переходам, зумовленими різними варіантами впорядкування органічних катіонів, характерних для цієї сполуки [105, 106].

Обернена діелектрична сприйнятливість як функції від температури $1/\chi = \mathrm{f}(T)$ (рис. 4.5) описується законом Кюрі-Вейса (3.1) при температурах вищих за T_5 [8]. Важливо відзначити, що лінійна екстраполяція цієї залежності в околі ФП (в температурному діапазоні $250 \div 255$ K) перетинає вісь абсцис саме у точці $T_5 = 247$ K як для режиму нагрівання, так і охолодження, що вказує

на те, що при цій температурі спостерігається ФП другого роду. Таким чином, саме при температурі $T_5 = 247$ К має місце ФП, що супроводжується виникненням спонтанної поляризації. Перехід при $T_4 = 232$ К – це додатковий перехід, який спостерігається у зразку тільки в режимі нагрівання. Отже, очевидне відхилення від закону Кюрі-Вейса у температурному діапазоні між T_4 і T_5, як і нижче від T_4, а також факт, що максимум температурної залежності діелектричної проникності у режимі охолодження спостерігається при вищій температурі (247 К), ніж при нагріванні (232 К) свідчить про те, що у цьому випадку мова іде не про один і той самий ФП з ефектом температурного гістерезису, а два близько розташовані ФП [8].

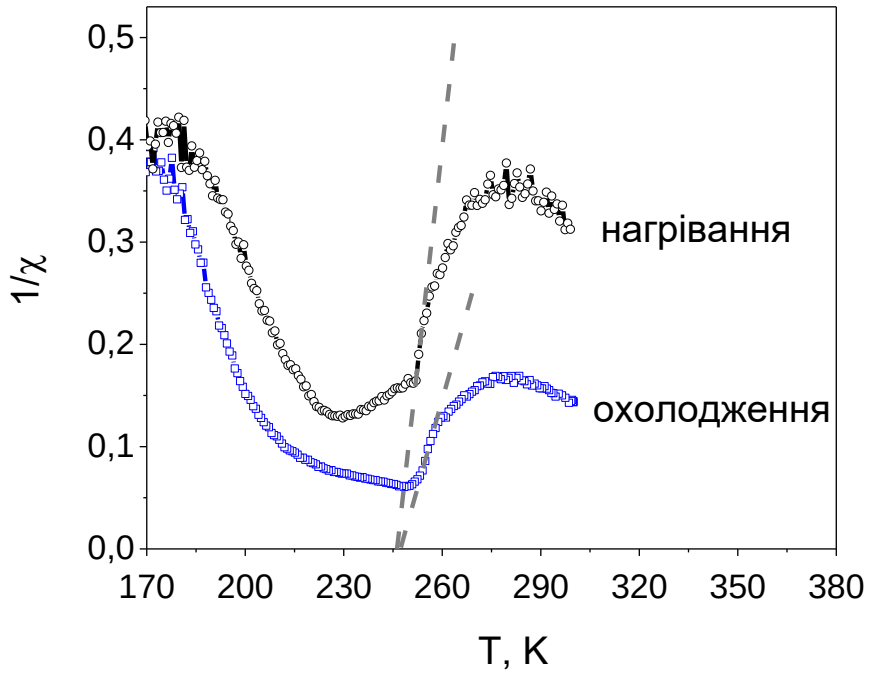


Рис. 4.5 Температурна залежність оберненої діелектричної сприйнятливості кристала EACC в околі ФП

Варто зауважити, що температурна залежність діелектричної проникності при охолодженні і нагріванні має різні нахили при температурах від T_5 до 300 К. Температури T_4 і T_5, при яких спостерігаються аномалії діелектричної проникності, не залежать від частоти електричного поля, що

підтверджує їхній зв'язок з ФП (рис. 4.6). Доцільно припустити, що аномалії ε_a` проявляються в результаті переходів типу впорядкування, пов'язаних з переорієнтацією алкіламонієвих груп. Органічні ланцюги переорієнтовуються між чотирма еквівалентними позиціями, що визначаються орієнтацією групи NH_3 всередині порожнин між октаедрами $CuCl_6$, що притаманно кристалам родини перовскитів $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MCl_4$ [107-109].

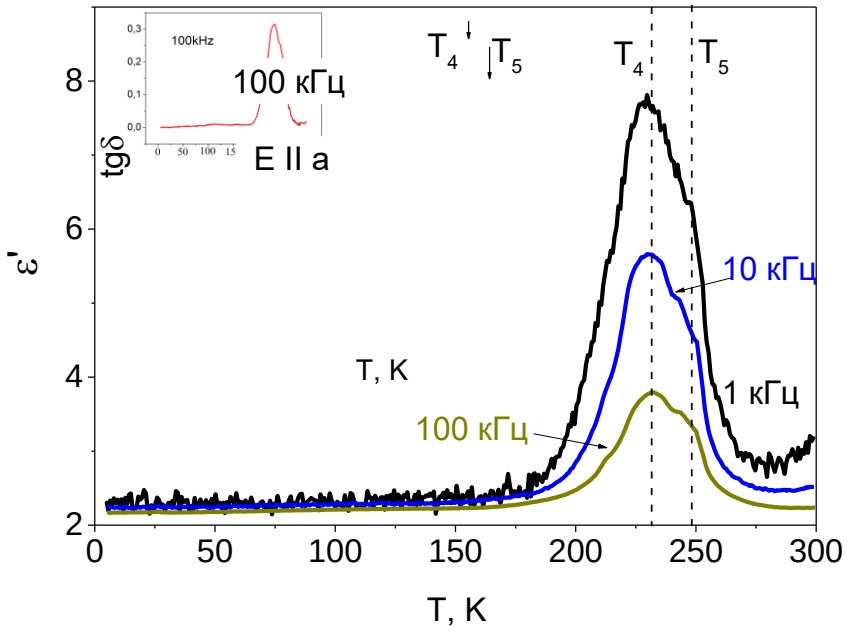


Рис. 4.6 Температурна залежність діелектричної проникності кристала EACC при різних частотах в режимі нагрівання; на вставці – тангенс діелектричних втрат як функція від температури, отримана при частоті 100 кГц

Відповідні аномалії, що відповідають згаданим вище ФП, також спостерігаються на температурній залежності тангенса діелектричних втрат (вставка до рис. 4.6). Припущення про виникнення проміжної фази між T_4 і T_5 досить добре корелює з дослідженнями сегнетоеластичних доменів у цій сполуці [110], згідно з якими стверджується, що у кристалі EACC існують два типи доменів вище від T_5, один з яких зникає нижче температури 247 К, а інші

домени зникають нижче від T_4. За цих обставин у роботі [110] було зроблено припущення, що проміжна фаза є власною сегнетоеластичною і невласною сегнетоелектричною. У будь-якому випадку це припущення потребує подальшого підтвердження незалежним експериментальним методом, такими як дифракція Х-променів або детальними спостереженнями сегнетоеластичних доменів оптико-поляризаційним методом у різних режимах зміни температури.

Для визначення температурної залежності спонтанної поляризації у кристалі ЕАСС ми вимірювали піроелектричний заряд шляхом автоматичного інтегрування струму по часу електрометром. На рис. 4.7 наведена температурна залежність спонтанної поляризації монокристалічного зразка ЕАСС, виміряна при його охолодженні від 300 К до 5 К зі швидкістю зміни температури 3 К/хв без прикладеного електричного поля [5]. Як видно з рисунка, спонтанна електрична поляризація виникає при охолодженні при досягненні температури T_5 і далі швидко наростає, досягаючи максимального значення P_a = 18 мкКл/см^2.

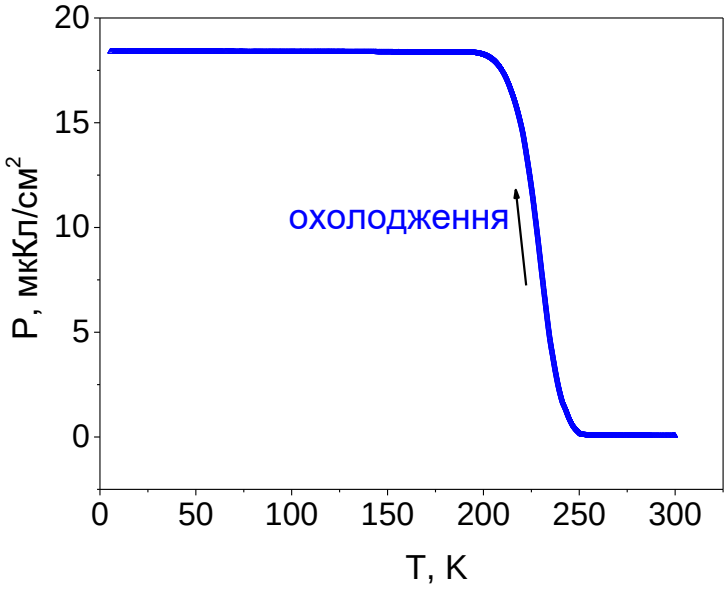


Рис. 4.7 Температурна залежність спонтанної електричної поляризації монокристала ЕАСС, виміряна при охолодженні

На рис. 4.8 наведено практично прямокутну діелектричну петлю гістерезису для кристала ЕАСС, отриману при T = 77 К. Важливо відзначити,

що спонтанна поляризація спостерігалася при пониженні температури від 247 К аж до 5 К, тобто у цьому температурному діапазоні кристал є сегнетоелектриком [5].

Відкриття сегнетоелектричних властивостей у кристалі ЕАСС дозволяє віднести його до рідкісного класу магнітних мультифероїків серед великої групи органічно-неорганічних перовскитів, адже магнітне (антиферомагнітне) впорядкування з одного боку і сегнетоелектричне впорядкування з іншого у цьому матеріалі співіснують одночасно – як мінімум, у діапазоні 5 ÷ 10,2 К.

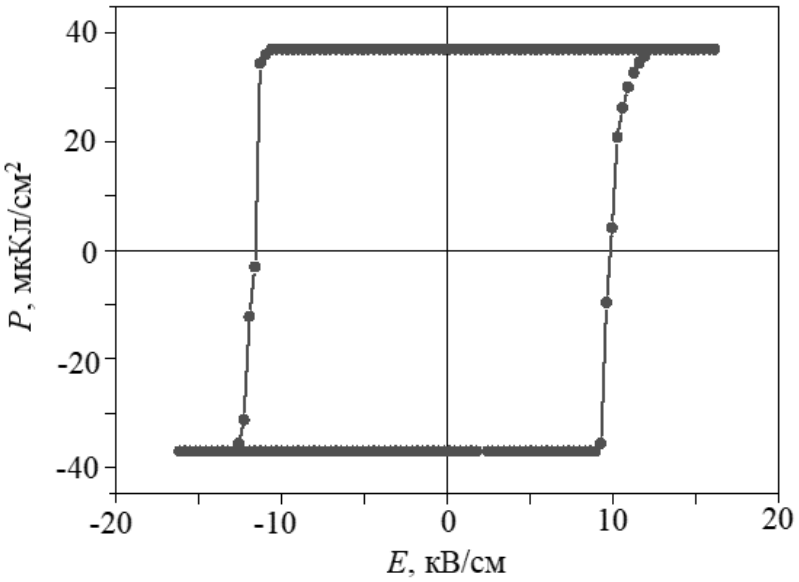


Рис. 4.8 Скомпенсована сегнетоелектрична петля гістерезису монокристала ЕАСС, отримана при T = 77 К ($\boldsymbol{E} \parallel a$)

Водночас варто зауважити, що наші дослідження можливих магнітоелектричних взаємодій у цих кристалах не виявили якогось помітного взаємозв’язку між магнітними та електричними властивостями, принаймні при прикладенні магнітного поля ±1 Тл при T = 9 К, спрямованого вздовж напряму спонтанної поляризації. Можливо, це зумовлено істотною різницею температур фазових переходів, при яких спостерігається впорядкування відповідно магнітної і електричної підсистем. Водночас, перспективними можуть бути дослідження магнітоелектричних взаємодій у кристалі ЕАСС при більших

значеннях напруженості магнітного поля та при інших геометріях експерименту, тобто при інших взаємних орієнтаціях прикладеного магнітного поля і полярного напряму у кристалі. З іншого боку, доволі перспективним може бути вивчення впливу прикладеного електричного поля на намагніченість [8].

Окрім виникнення спонтанної поляризації досліджувані кристали EACC характеризуються чіткою зміною забарвлення у сегнетоелектричній фазі: від жовтого кольору при кімнатній температурі (рис. 4.9 а) до темно-зеленого при температурі 100 К (рис. 4.9 б). При подальшому охолодженні до 77 К кристал стає світло-зеленим. Про явище зміни кольору кристала EACC вже коротко згадувалося у [33] і пояснювалося деформаціями структури в околі температури ФП T_4, які спричинять зміну оптичної енергетичної щілини [103]. Відповідні зміни положень смуг поглинання в околі цієї температури описані в роботі [35]. На основі цих даних термохромний ефект у кристалах EACC, який носить неперервний характер, насамперед зумовлений деформацією хромофорних груп, у ролі яких виступають МГК [5].

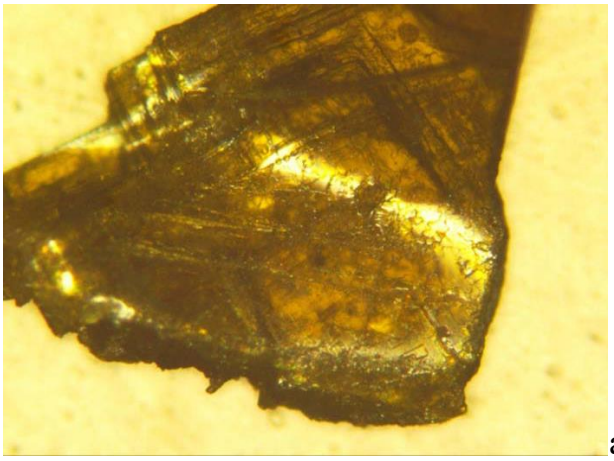
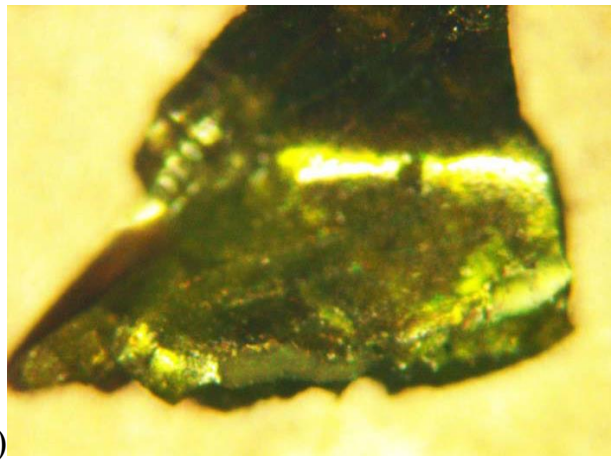

а)

б)

Рис. 4.9 Зміна кольору кристала EACC (*bc*-зріз) від жовтого при 300 К (а) до темно-зеленого у сегнетоелектричній фазі (100 К) (б)

Як уже зазначалося, ФП в органічно-неорганічному перовскиті EACC є результатом впорядкування алкіламонієвих груп [107, 108]. Однак, загалом

симетрія структури залежить також і від інших факторів, таких як ефект Яна-Теллера. Це, зокрема, підтверджується і термохромним характером згаданих ФП, який насамперед зумовлений зміною ступеня деформації МГК як внаслідок ефекту Яна-Теллера, так і опосередковано через взаємодію з процесом впорядкування органічних катіонів.

Структурні дослідження таких систем показали, що при відносно високій температурі органічні ланцюги “перестрибують” між чотирма еквівалентними положеннями групи NH_3 у порожнинах між октаедрами $MeCl_6$ (рис. 4.1). При охолодженні кристала рух ланцюгів $C_2H_5NH_3$ поступово “заморожується” і реалізується відбір якоїсь певної орієнтаційної конфігурації. Цей процес в подальшому набуває більшої визначеності за рахунок формування певних типів конфігурацій водневих зв’язків N-H···Cl, що відповідають двом різним моделям, названим “*aab*” і “*abb*” [111]. Ця термінологія визначає схему зв’язків, а саме, з яким типом ліганда утворюється водневий зв’язок групи NH_3 – з аксіальним іоном хлору (*a*) чи з містковим (*b*). Доцільно зробити висновок, що така чітка спонтанна переорієнтація схеми водневих зв’язків і поступове впорядкування органічних катіонів при охолодженні кристала EACC до температур, нижчих за 247 К, є причиною виникнення аномалії діелектричної проникності і спонтанної електричної поляризації [5]. Тому, отримані у цій роботі результати, не тільки дали змогу виявити новий мультифероїк у родині магнітних метал-органічних структур [98], але й доводять важливість водневих зв’язків у формуванні сегнетоелектричного стану. Цей фактор необхідно брати до уваги при вивченні нових потенційних мультифероїків серед дуже різноманітного і широкого класу гібридних органічно-неорганічних перовскитів [112].

На основі отриманих даних, можна стверджувати, що кристал EACC є магнітним мультифероїком, у якому сегнетоелектричне і магнітне впорядкування формується незалежно. Цей висновок є важливим для активного пошуку інших потенційних магнітних матеріалів, у яких ці дві функціональні підсистеми можуть бути істотно взаємозв’язаними.

4.3. Магнітодіелектричний ефект у ТЕАССВ-3

Попередні дослідження [17] встановили, що твердий розчин $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ (ТЕАССВ-3) володіє сегнетоелектричним впорядкуванням при температурах, нижчих за T_c = 258 К, та феромагнітним впорядкуванням нижче від 8 К. Отож, при T<8 К має місце співіснування цих двох типів впорядкування, що дозволяє віднести цей матеріал до рідкісної групи електрично полярних і магнітних сполук. Негативним фактором є те, що мова іде про діапазон дуже низьких температур. Однак відомо, що температури магнітного і сегнетоелектричного впорядкування у твердих розчинах $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_xBr_{1-x}$ можна модифікувати шляхом ізоморфного заміщення галогена, що робить такі матеріали доволі привабливими для практичного застосування [113].

Феромагнетизм в кристалах ТЕАССВ-3 насамперед маже бути пов’язаний з іонами Co^{2+} та обмінною взаємодією Br–Br. З іншої боку, саме впорядкування кобальт-галогенних аніонів розглядається як основна причина виникнення спонтанної поляризації нижче від T_c. Тому, можна передбачити, що прикладене магнітне поле буде впливати на впорядкування цих диполів, а значить дослідження магнітоелектричних ефектів у сполуці ТЕАССВ-3 є дуже актуальним.

Дослідження впливу магнітного поля на діелектричні параметри кристала ТЕАССВ-3 показали [6], що навіть відносно слабке магнітне поле (H = 1 Тл) істотно знижує величину максимуму на температурній залежності діелектричної проникності і перетворює цей пік на сходинку (рис. 4.10). Подальше підвищення напруженості прикладеного магнітного поля ще більше пригнічує максимум діелектричної проникності. Отже, магнітне поле приводить до зменшення дійсної частини діелектричної проникності в околі точки Кюрі і у високотемпературній області загалом. Зафіксовані зміни діелектричної проникності слід розглядати як негативний

магнітодіелектричний ефект. Це явище характеризується відносною зміною діелектричної проникності під впливом магнітного поля [6]:

$$\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}, \tag{4.1}$$

де ε(*H*) і ε(0) – діелектрична проникність у магнітному полі і за його відсутності, відповідно.

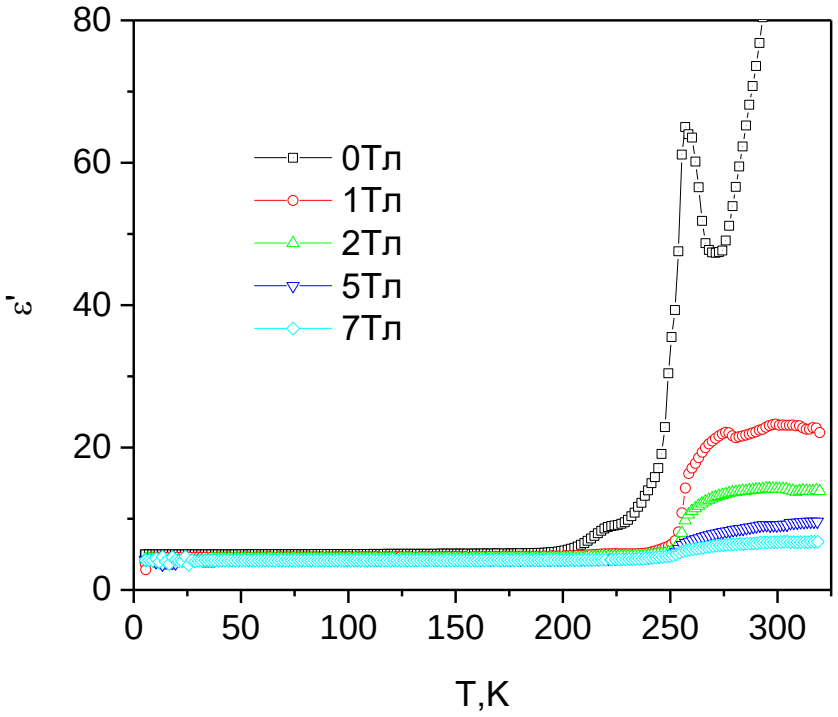


Рис. 4.10 Вплив прикладеного магнітного поля на температурні залежності діелектричної проникності, отримані в режимі нагрівання за частоти вимірюючого електричного поля 100 кГц

На рис. 4.11 наведені залежності відносної зміни діелектричної проникності кристалів TEACCB-3 від величини магнітного поля при різних значеннях температури [6].

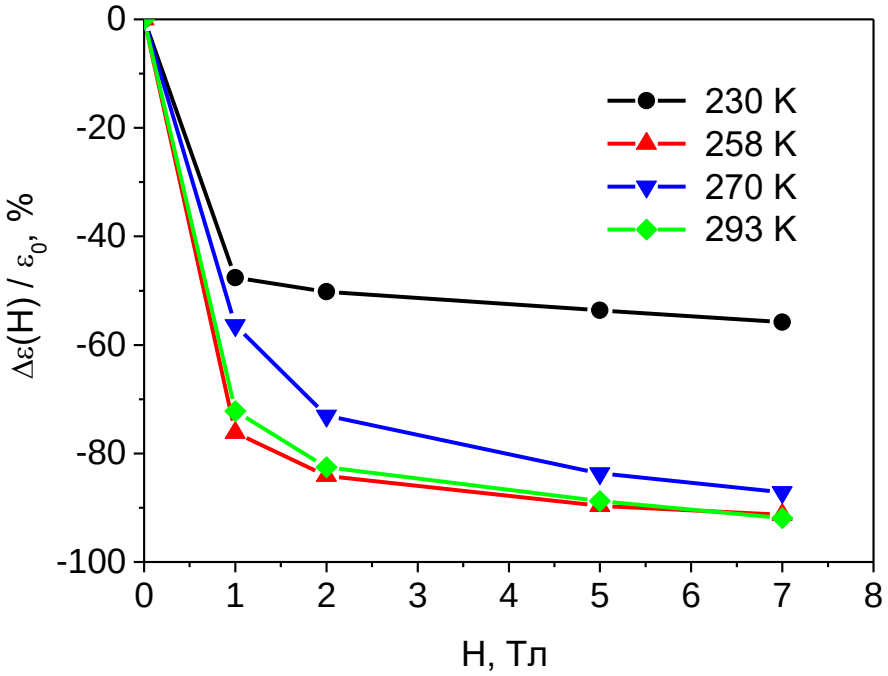


Рис. 4.11 Залежність приросту діелектричної проникності від прикладеного магнітного поля для різних температур

Відомо, що сегнетоелектричні властивості кристалів родини A_2MeX_4 пов'язані з переорієнтацією метал-галогенних поліедрів або з впорядкуванням алкіламонієвого катіона. Структурні дослідження для кристалів TEACCB-3 не проводились, проте можна припустити, що у їхній структурі присутні тетраедри $CoClBr_3$, які за рахунок асиметрії володіють дипольним моментом. Оскільки іони тетраетиламонію є симетричними і не повинні мати дипольного моменту, то діелектрична дисперсія у кристалах TEACCB-3 може бути пов'язана або зі зміною характеру впорядкування тетраедрів $CoClBr_3$, або, як і у випадку TEACCB-2 ($(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$) [114], з кооперативними рухами протилежно заряджених органічних і метал-галогенних тетраедрів. Таким чином магнітне поле через дію на обмінну взаємодію між іонами кобальту приводить до їхнього зміщення і, відповідно, впливає на впорядкування метал-галогенних тетраедрів, і тим самим – на поляризацію і діелектричні властивості.

Відповідно до класифікації фероїків, досліджувані тверді розчини можна віднести до мультифероїків першого типу, в яких сегнетоелектричні і магнітні властивості мають різне походження і існують, в значній мірі, незалежно один від одного, хоча можуть бути частково пов'язаними [60].

4.4. Застосування нанокомпозитів на основі кристалів TEACCB-2 у п’єзоелектричних перетворювачах

Важливим завданням сучасної електроніки є створення нанокомпозитів на основі кристалічних фероїків з принципово новими властивостями. Полімерний нанокомпозит на основі НК TEACCB-2 з PMMA матрицею було виготовлено за допомогою технології, створеної нами [64] і описаної в розділі 2.1.

Попередні дослідження дисперсії діелектричних параметрів НК TEACCB-2, інкорпорованих у поліметилметакрилатну матрицю PMMA, описані в роботі [56, 57], виявили ефект п’єзоелектричного резонансу у гігагерцовому діапазоні. На основі цього явища нами було сконструйовано і запатентовано високочастотний п’єзоелектричний перетворювач [115].

П’єзоперетворювач гігагерцового діапазону [115], схема якого зображена на рис. 4.12, містить скляну підкладку, на яку нанесено електрод, п’єзоелемент і верхній електрод. В ролі п’єзоелемента використано полімерний нанокомпозит TEACCB-2+PMMA, п’єзоелектричний резонанс якого детально досліджено в [56].

Створений нами п’єзоелектричний перетворювач може бути використаний для генерації і реєстрації механічних коливань з частотою в околі ~1,3 ГГц. Значенням робочої частоти можна керувати шляхом зміни розмірів НК на етапі виготовлення п’єзоелемента.

Рис. 4.12 Схема високочастотного п’єзоелектричного перетворювача на основі полімерного нанокомпозита TEACCB-2+ PMMA [115]

Перевагою запропонованої моделі п’єзоперетворювача [115] є технологічна простота виготовлення та менша вартість порівняно з мембранним прототипом. Також важливою перевагою отриманого нами п’єзоперетворювача є те, що п’єзоелемент, який лежить в його основі, збуджується коливаннями на основній резонансній частоті перетворювача. Адже на сьогодні відомі високочастотні п’єзоелектричні перетворювачі з п’єзоелементом для збудження і реєстрації акустичних хвиль на частотах вищих гармонік, що дозволяє реєструвати високі частоти, не зменшуючи при цьому товщину п’єзоелемента [116]. Наприклад, п’єзоперетворювач такого типу для частот ~5 МГц працює на 9-ій гармоніці. Він є міцнішим і, відповідно, довговічнішим за рахунок достатньо великої товщини п’єзоелемента порівняно з аналогами, в яких використовують ефект зменшення товщини п’єзоелемента для збільшення резонансної частоти. Проте, інтенсивність і добротність спадає з кожною наступною гармонікою [116].

Дослідження показали [56], що зміна товщини п’єзоелемента (0,041 ÷ 0,181 мм) при сталій концентрації нанокристалів не впливає ні на резонансну частоту, ані на резонансне значення ε'. Натомість зростання концентрації нанокристалів (3, 5 і 7 %) в композиті суттєво не впливає на резонансну частоту (~ 1,3 ГГц), проте супроводжується збільшенням резонансних значень як ε' так і ε'' (див. рис. 4.13). Це підтверджує, що резонанс зумовлений внутрішніми фізичними властивостями нанокомпозиту і, насамперед, розмірами НК, а не геометрією макроскопічного зразка чи синфазними пружними зміщеннями нанокристалів. Це означає, що виявлений

ефект пов'язаний з п'єзоелектричним резонансом в нанокристалах TEACCB-2. Необхідною умовою для спостереження п'єзоелектричного ефекту є існування внутрішнього електричного поля полімерної матриці, яке є наслідком електретних властивостей цього матеріалу.

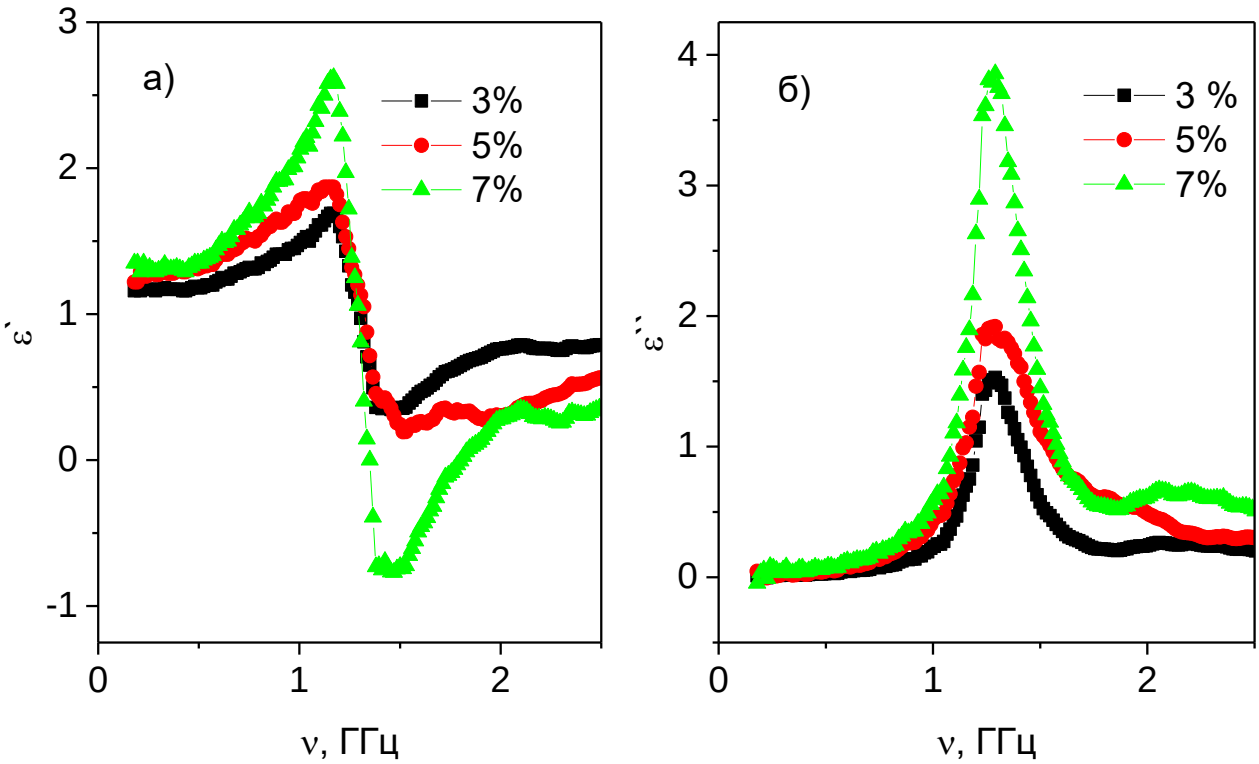


Рис. 4.13 Частотні залежності дійсної (а) і уявної (б) частин діелектричної проникності нанокомпозитів TEACCB-2 + PMMA з різною концентрацією НК (3, 5 і 7 %) [56]

Отже, на відміну від традиційних тонкоплівкових п'єзоперетворювачів [116], резонанс у запропонованому нами п'єзоперетворювачі зумовлений внутрішніми фізичними властивостями нанокомпозита і, насамперед, розмірами НК, а не геометрією макроскопічного зразка чи синфазними пружними зміщеннями НК, а виявлений ефект пов'язаний з п'єзоелектричним резонансом в НК TEACCB-2.

Описане вище явище п'єзоелектричного резонансу у надвисокочастотній області є прямим наслідком розмірного ефекту, зумовленого переходом від тривимірних кристалів до нуль-вимірних квантових точок, у ролі яких виступають

нанокристали, оточені полімерною матрицею. Важиво відзначити, що завдяки такому ефекту у нанокомпозиті з'являється принципово нова властивість, непритаманна вихідним матеріалам, на основі яких він був створений.

У запропонованій моделі п'єзоелектричного перетворювача гігагерцового діапазону вперше використовуються композити на основі НК фероїків як п'єзоелементи [115].

Висновки до розділу 4

1. Аналіз температурної і польових залежностей намагніченості кристала ЕАСС чітко засвідчив ключову роль феромагнітних взаємодій і присутність магнітного ФП при T_c = 10,2 К.
2. На основі досліджень температурних залежностей дисперсії діелектричної проникності та спонтанної поляризації можна зробити висновок, що ЕАСС зазнає ФП у сегнетоелектричну фазу при T_5 = 247 К. Сегнетоелектричні властивості зберігаються при охолодженні аж до температури 5 К.
3. Продемонстровано, що кристали ЕАСС є магнітним мультифероїком, у якому співіснують спонтанна поляризація і домінуючі феромагнітні взаємодії, при цьому спонтанна поляризація не індукується магнітною спіновою переорієнтацією, а сегнетоелектричне і магнітне впорядкування формуються незалежно.
4. Виявлено магнітодіелектричний ефект у кристалах ТЕАССВ-3, який проявляється в суттєвій зміні діелектричної проникності в околі сегнетоелектричного ФП під впливом магнітного поля. Цей ефект спричинений гальмуванням переорієнтації кобальт-галогенних комплексів у зовнішньому магнітному полі за рахунок магнітної взаємодії іонів Co^{2+}, що приводить до зниження спонтанної поляризації і, відповідно, діелектричної проникності.
5. Створено п'єзоелектричний перетворювач гігагерцового діапазону з

нанокомпозитом TEACCB-2+PMMA в ролі п’єзоелемента, який може бути використаний для генерації і реєстрації акустичних коливань в гігагерцовій області частот. Робочою частотою пристрою можна керувати шляхом зміни розмірів НК на етапі виготовлення п’єзоелемента.

РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ КАТІОН-АНІОННОГО ЗАМІЩЕННЯ НА СТРУКТУРУ І ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ A_2CoCl_4

Кристалічні фероїки з органічними катіонами служать зручними модельними об’єктами для вивчення природи фізичних явищ, пов’язаних з ізоморфним заміщенням катіонів і аніонів. Особливо цікавими для вивчення є кристали групи A_2MeX_4, що утворюють цілий клас матеріалів, яким притаманне виникнення різних типів просторово модульованих структур. Насамперед варто виокремити кристали, які у своїй структурі містять “магнітний” іон Co^{2+}, що передбачає можливість магнітного упорядкування, а отже робить ці сполуки потенційними мультифероїками.

Кристал DEACC – це відносно нова сполука, інформація про нього дуже бідна, особливо це стосується його структури і її змін при охолодженні. Оптико-спектральні методи є добрим інструментом для такого роду досліджень.

Кристалічний фероїк TEACCB-2 дуже цікавий об’єкт для досліджень. Раніше, на основі аналізу діелектричних властивостей кристала, було виявлено, що він – власний сегнетоеластик і невласний сегнетоелектрик [40, 41]. Проте температурна еволюція спектрів поглинання, особливо в околі краю оптичного поглинання, ще не проводилась. Вартим уваги є також і описаний вище розмірний ефект, притаманний НК TEACCB-2, інкорпорованим у полімерну матрицю. Завдяки цьому ефекту цей нанокомпозит можна вважати перспективним у використанні, насамперед, у пристроях, дія яких ґрунтується на генерації і реєстрації ультразвукових коливань.

5.1. Особливості структури кристалів A_2CoCl_4. Доменна структура і прояв фазових переходів у тепловому розширенні кристалів DEACC

Для визначення параметрів структури кристали TEACCB-2 були досліджені методом порошкової дифракції X-променів (рис. 5.1). Проведений аналіз підтвердив, що при кімнатній температурі кристал належить до тетрагональної сингонії. Такий висновок узгоджується з результатами, отриманими авторами роботи [39], які віднесли кристал TEACCB-2 до просторової групи $P4_2/nmc$. Крім цього, рентгеноструктурний аналіз дозволив уточнити параметри кристалічної ґратки: $a = b = 9{,}0243(9)$ Å і $c = 15{,}434(5)$ Å [3].

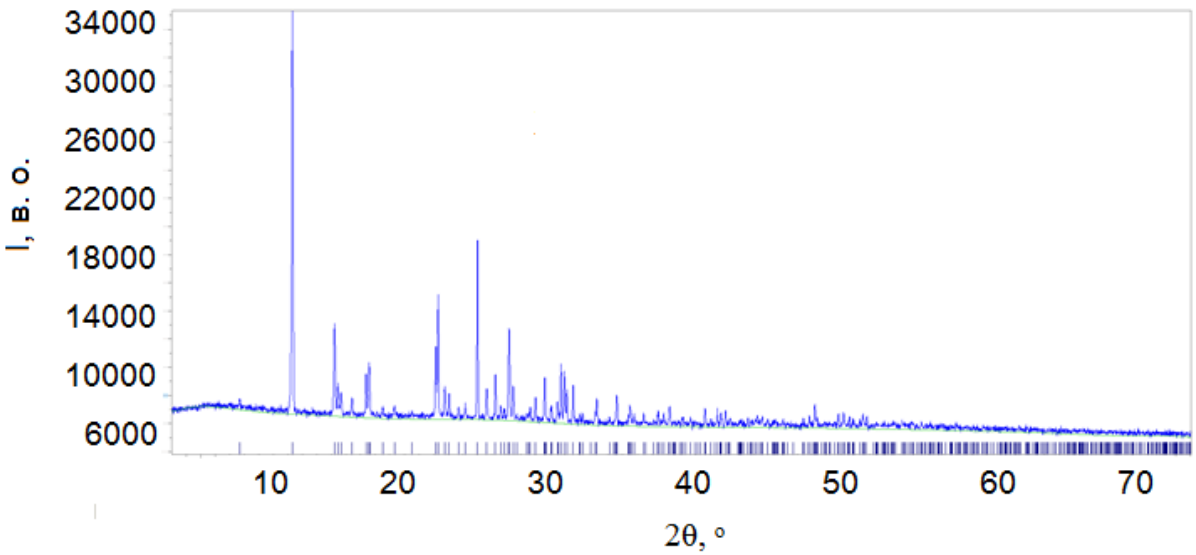


Рис. 5.1 Дифрактограма сполуки TEACCB-2 з позначками брегівських рефлексів для тетрагональної ґратки, зображених у вигляді вертикальних ліній. (Дифрактометр STOE STADI P, Cu Kα1-випромінювання)

Проведений при кімнатній температурі рентгеноструктурний аналіз кристала DEACC, дифрактограма якого зображена на рис. 5.2, дозволяє віднести його до моноклінної сингонії з просторовою групою *P2/n* з

параметрами елементарної комірки: a = 10,667(1) Å, b = 11,501(2) Å, c = 7,4053(8) Å, β = 90,939(3) Å, V = 908,33Å^3, Z = 2 [1, 117].

Цілковите розшифрування кристалічної структури DEACC на даному етапі ще не реалізовано через обмеження методу порошкової дифракції X-променів. Очікувана молекулярна структура з оптимізованою геометрією [118] цього комплексу зображена на рис. 5.3. Іон кобальту оточений чотирма іонами хлору, які утворюють аніон $[CoCl_4]^{2-}$, що знаходиться між двома катіонами DEA^+. Останні утворюють водневі зв'язки N-H...Cl з метал-галогенними комплексами. На жаль, на основі проведеного аналізу важко було встановити реальну форму і ступінь деформації МГК у структурі кристалів DEACC. Однак відповідь на це питання можна отримати на основі детального вивчення спектрів кристалічного поля.

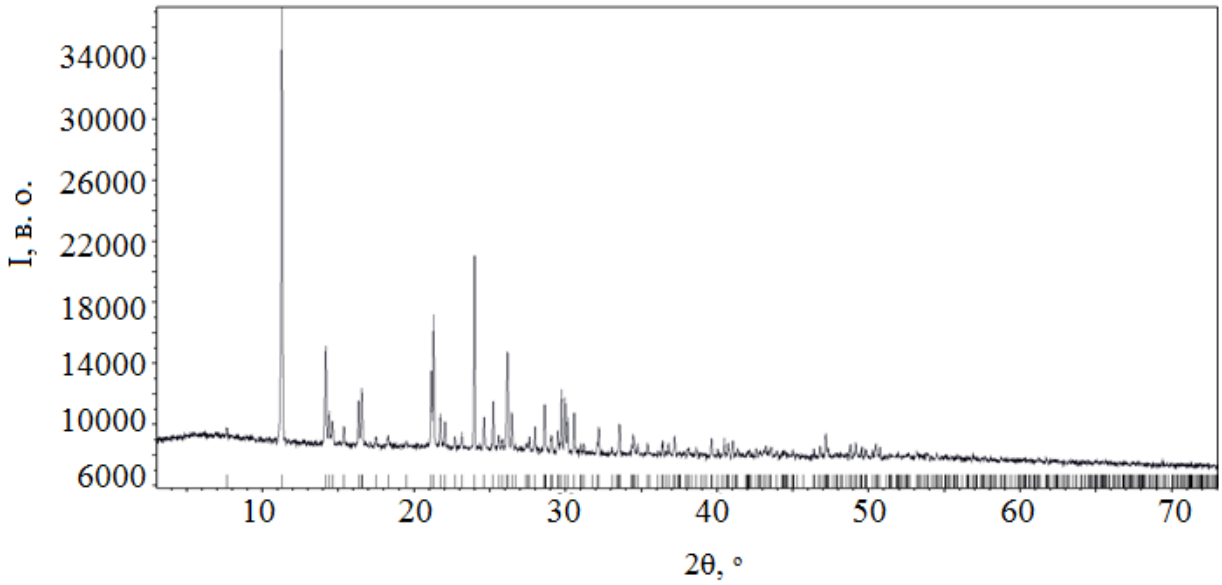


Рис. 5.2 Експериментальна дифрактограма сполуки DEACC з позначками брегівських рефлексів (вертикальні лінії) для моноклінної ґратки. (Дифрактометр STOE STADI P, Cu Kα1-випромінювання)

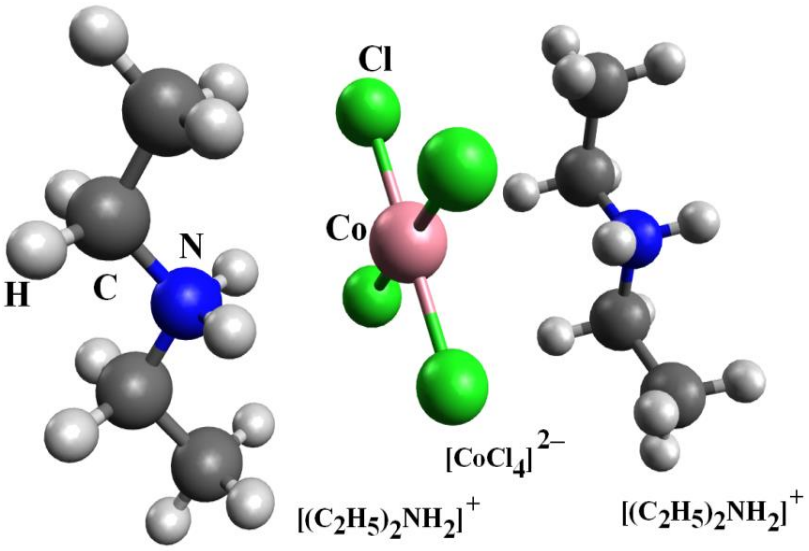


Рис. 5.3 Молекулярна структура сполуки DEACC

На рис. 5.4 наведені зображення кристала DEACC, отримані у поляризаційному мікроскопі при схрещених поляризаторах. При кімнатній температурі чітко видно сегнетоеластичні домени (рис. 5.4 а), які цілковито зникають при нагріванні (рис. 5.4 б), що вказує на наявність сегнетоеластичного фазового переходу [1].

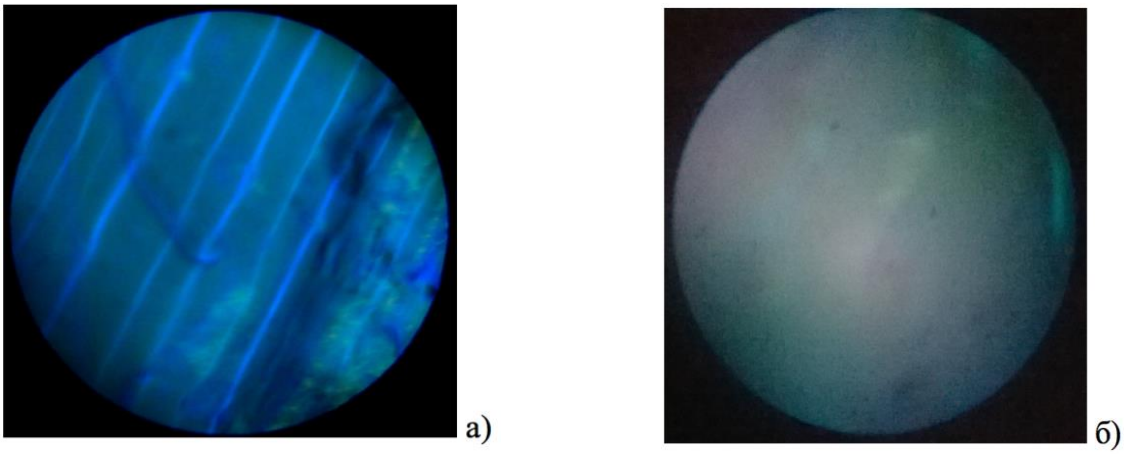


Рис. 5.4 Зображення сегнетоеластичної доменної структури кристала DEACC, отримане за допомогою поляризаційного мікроскопа при T = 292 К (а) і T = 330 К (б)

Кристали DEACC не досліджували при температурах, нижчих за кімнатну. Тому, до початку наших досліджень не було жодних даних щодо їхніх можливих низькотемпературних фазових переходів. Для того, щоб прояснити ситуацію, було проведено дилатометричні дослідження кристала DEACC.

Температурна залежність теплового розширення, виміряна на *c*-зрізі кристала, наведена на рис. 5.5. На основі отриманих даних визначено точну температуру переходу в сегнетоеластичному фазу: $T_1 = 326$ К. Крім цього спостерігались чіткі стрибкоподібні аномалії при $T_2 = 255$ К і $T_4 = 165$ К, а також менш виражені аномалії при $T_3 = 216$ К і $T_5 = 110$ К. Усі вони можуть бути пов'язані з раніше невідомими ФП. Однак, таке припущення вимагає додаткових досліджень та подальшого детального аналізу.

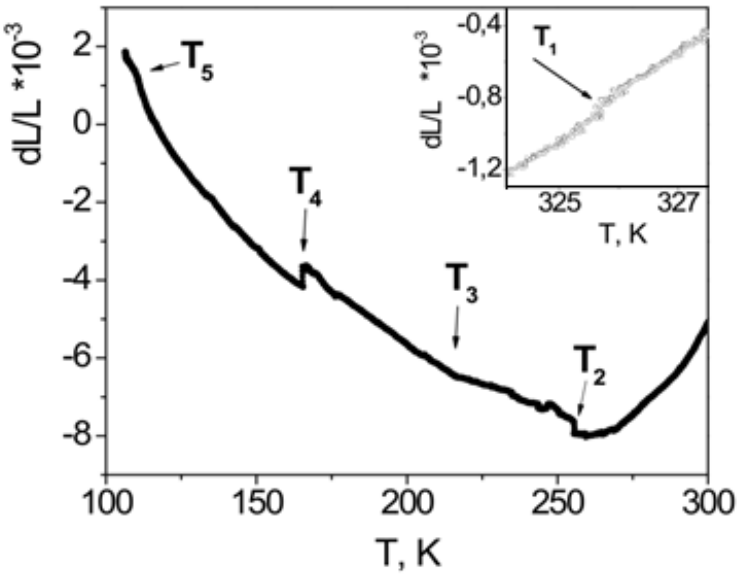


Рис. 5.5 Температурна залежність теплового розширення, виміряного у напрямі, перпендикулярному до *X*-зрізу кристала DEACC при охолодженні

Детальніша інформація, що стосується як особливостей структури, так і послідовності фаз, може бути отримана з даних абсорбційної спектроскопії.

5.2. Прояв катіон-аніонного заміщення і фазових переходів у абсорбційних спектрах кристалів A_2CoCl_4

5.1.1. Аналіз спектрів внутрішньоіонного поглинання кристалів TEACCB-2 і DEACC

DEACC

На рис. 5.6 наведено спектр поглинання кристала DEACC, отриманий при кімнатній температурі в широкому енергетичному діапазоні. Очевидно, що темно-синє забарвлення кристала безпосередньо пов'язане з інтенсивними смугами поглинання у його спектрі в діапазоні $13500 \div 25000$ см$^{-1}$, які відповідають внутрішнім електронним переходам конфігурації $3d^7$ іона Co^{2+}. Положення смуг поглинання характерне для іона кобальту в тетраедричному оточенні [42]. Вище від 36000 см$^{-1}$ спостерігається різке зростання коефіцієнта поглинання, яке відповідає краю поглинання.

Аналізуючи електронні переходи з основного стану на збуджені рівні конфігурації $3d^7$, необхідно враховувати асиметричність отриманих смуг поглинання, які очевидно є суперпозицією вужчих елементарних смуг, що описуються гаусівськими контурами. За допомогою стандартної комп'ютерної методики з використанням методу диференціювання спектрів (метод похідної спектрометрії) [119] була проведена апроксимація складних широких асиметричних смуг поглинання елементарними контурами. Кожний контур гаусівської форми відповідає за перехід електронів із основного стану на один зі збуджених рівнів конфігурації $3d^7$. Важливим критерієм вибору параметрів контурів є їхнє мінімальне число при максимальному збігу огинаючої кривої з експериментальними даними.

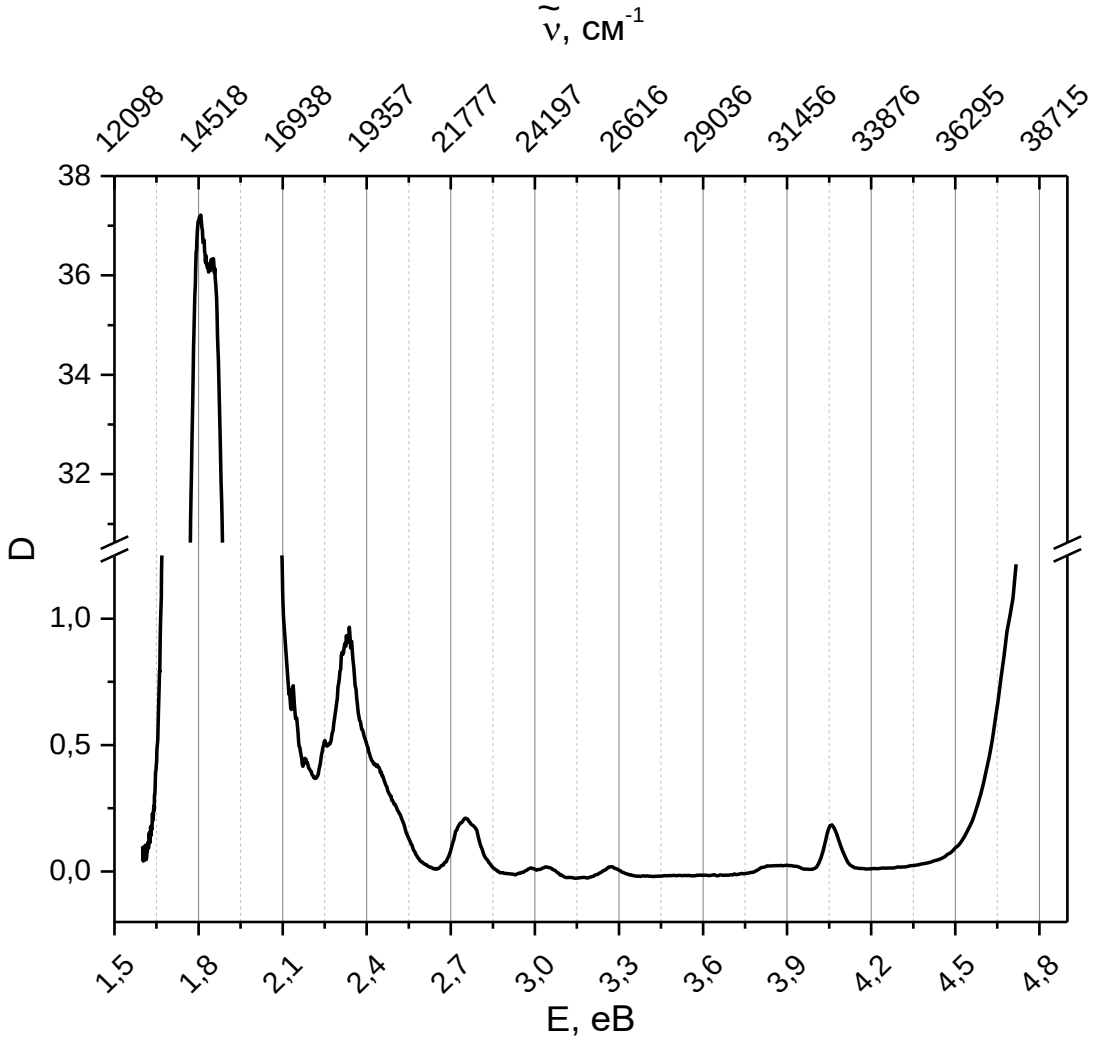


Рис. 5.6 Абсорбційний спектр кристала DEACC, отриманий у широкому енергетичному діапазоні при кімнатній температурі

Результат апроксимації широких асиметричних смуг гаусіанами наведений на рис. 5.7. Такий підхід дозволив віднести кожний контур до відповідного електронного переходу (таблиця 5.1). Ідентифікацію смуг поглинання проводили з використанням теорії кристалічного поля [42] і діаграм Сугано-Танабе для ізоморфних сполук, що містять аналогічні комплекси аніонів [120].

В абсорбційному спектрі кристала DEACC (див. рис. 5.6) в околі 1,8 еВ спостерігалася дуже інтенсивна асиметрична смуга поглинання, яка є характерною для кристалів групи A_2CoCl_4 [37, 41, 120]. Ця смуга є суперпозицією 6-ти гаусіанів (рис. 5.7 а, б) і повинна містити контур, що

відповідає за один з дозволених електронних переходів конфігурації $3d^7$.

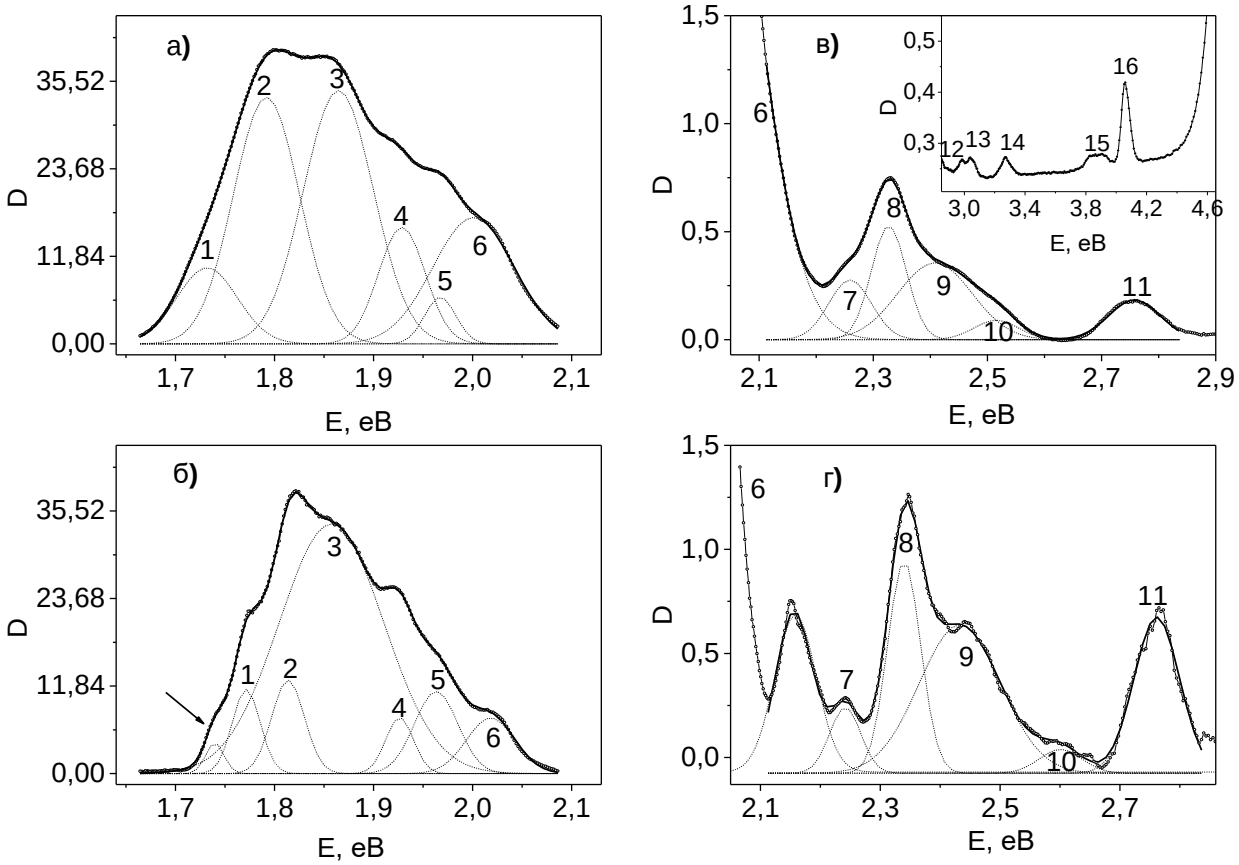


Рис. 5.7 Смуги поглинання кристала DEACC у різних енергетичних діапазонах, апроксимовані гаусівськими контурами, отримані при кімнатній температурі (а і в) і 12 К (б і г)

Відомо [45], що енергетичні рівні іона Co^{2+} в тетраедричному оточенні з координаційним числом 4 розщеплюються під дією кристалічного поля. На рис. 5.8 б наведено діаграму енергетичних рівнів іона Co^{2+} в кристалічному полі лігандів, з якої зрозуміло, що існують три переходи, дозволені за мультиплетністю, причому два з них – $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^4T_1(^4F)$ і $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^4T_2(^4F)$ – лежать в інфрачервоній області. Спектр поглинання кристала DEACC в інфрачервоній області, наведений у роботі [37], дійсно містить очікувані смуги. Вони – доволі широкі і асиметричні, що свідчить про зняття виродження енергетичних термів за рахунок спотворення тетраедрів.

Таблиця 5.1 Ідентифікація смуг поглинання кристала DEACC при кімнатній температурі

Номер смуги	Положення максимуму, еВ	Положення максимуму, см$^{-1}$	Перехід з $^4A_2(^4F)$ на
1	1,73	13 955	$^2E(^2G)$
2	1,79	14 435	$^4T_1(^4P)$
3	1,87	15 040	
6	2,0	16 130	
5	1,97	15 875	$^2A_1(^2G)$
4	1.93	15 565	$^2T_2(^2G)$
7	2,26	18 230	
8	2,33	18 795	$^2H(^2T_1,^2T_2,\ ^2E,^2T_1)$
9	2,40	19 355	
10	2,50	20 165	
11	2,75	21 775	
12	2,99	24 115	$^2T_2(^2D)$
13	3,04	24 520	
14	3,27	26 375	$^2E(^2D)$
15	3,9	31 455	$^2T_2(^2F)$, $^2A_2(^2F)$
16	4,05	32 665	$^2T_1(^2F)$

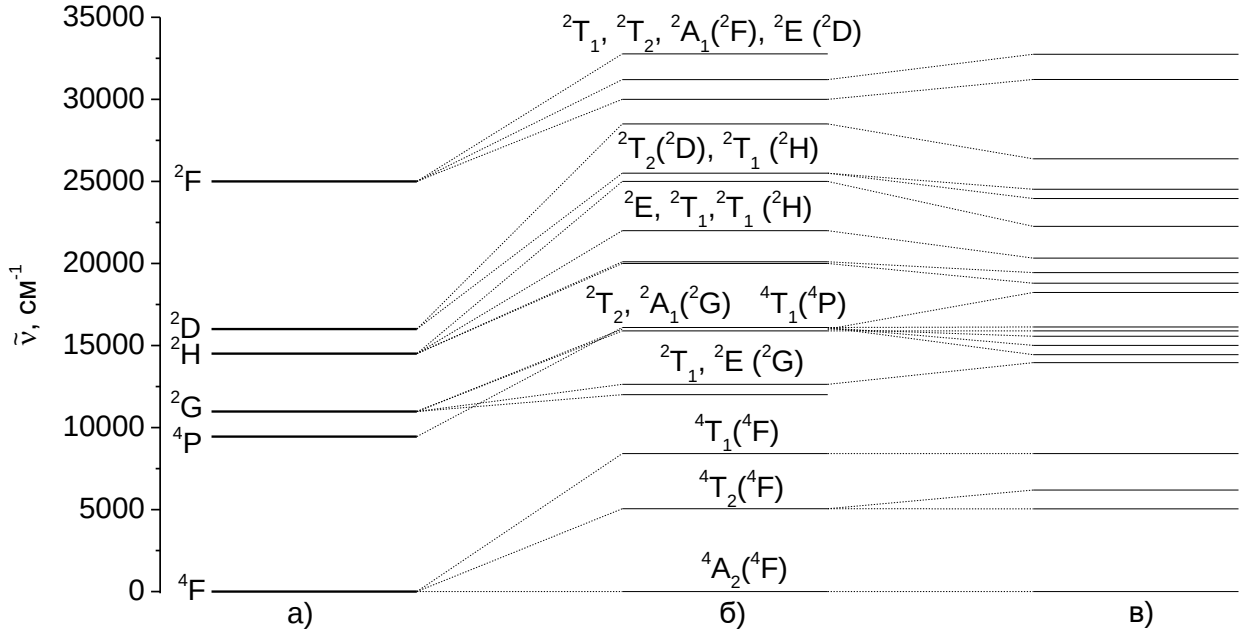


Рис. 5.8 Діаграма енергетичних рівнів іона Co^{2+}: а) вільний іон; б) іон у тетраедричному оточенні; в) іон у спотвореному тетраедричному оточенні кристала DEACC

Третій, дозволений за мультиплетністю перехід з основного стану $^4A_2(^4F)$ на збуджений рівень $^4T_1(^4P)$, очікується при хвильових числах в околі 15000 $см^{-1}$ і, очевидно, проявляється у нашому спектрі поглинання (рис. 5.7 а, б). Аналіз структури, як і попередні міркування, вказують на те, що фактична симетрія комплексу $[CoCl_4]^{2-}$ нижча від тетраедричної, а отже, смуги 2 і 6 можна розглядати як результат розщеплення рівня $^4T_1(^4P)$ в кристалічному полі. Треба також врахувати, що при відносно великих кристалічних полях цей терм за енергією перекривається із термом ^2G (див. діаграму Сугано-Танабе у розділі 1 на рис. 1.7). У цьому випадку елементарні контури 1, 4, 5 і 7 можуть бути віднесені до електронних переходів на рівні $^2E(^2G)$, $^2A_1(^2G)$ і $^2T_2(^2G)$. Незважаючи на те, що ці переходи заборонені правилами відбору, вони можуть “запозичувати” інтенсивність від “дозволеної” за спіном смуги 3 через значне перекривання термів $^4T_1(^4P)$ і ^2G. Природа цього явища детально описана в роботі [120].

Оскільки енергетичний терм вільного іона кобальту ^2H в

тетраедричному оточенні розщеплюється на рівні $^2T_1$, ^2E, $^2T_1$, $^2T_2$ [121], індивідуальна ідентифікація піків 8-11, які відповідають переходам на ці рівні, ускладнена (рис. 5.7 в і г; таблиця 5.1). Терми ^2D і ^2F також розщеплюються у полі лігандів, особливо знімається виродження з рівня $^2T_2(^2F)$. Це підтверджує, що симетрія комплексу $[CoCl_4]^{2-}$ справді нижча за тетраедричну. Також при охолодженні спостерігається тенденція блакитного зміщення більшості смуг поглинання, що може бути пов`язано зі сплющенням тетраедра вздовж однієї з осей.

На основі теорії кристалічного поля і з врахуванням електрон-електронного відштовхування у наближенні вихідної тетраедричної симетрії для комплексу $[CoCl_4]^{2-}$ ми розрахували параметри Рака (B, C) і усереднену силу кристалічного поля (Dq) з використанням співвідношень [42]:

$$E\left[{}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}\right] = 10Dq\,, \tag{5.1}$$

$$E\left[{}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}\right] = 10Dq - 15B - 5C + \frac{17B^2}{10Dq}\,, \tag{5.2}$$

$$E[{}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}] = -5Dq - 7{,}5B - 5C + \frac{\sqrt{225B^2 + 100Dq^2 - 180B \cdot Dq}}{2}\,. \tag{5.3}$$

У таблиці 5.2 наведено отримані нами параметри кристалічного поля для DEACC, а також для порівняння аналогічні величини, отримані в роботі [120] для кристала $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4$ (DMACC). Варто зауважити, що Dq(DEACC) > Dq(DMACC). Це означає, що ізоморфне заміщення органічного катіона в кристалах групи A_2CoCl_4 приводить до зміни сили кристалічного поля, зокрема збільшення молекулярної маси органічного катіона супроводжується збільшенням параметра Dq, і відповідно, зменшенням відстані ліганд-метал r. Натомість параметри Рака B і C, які характеризують електрон-електронне відштовхування, є практично однаковими для обох кристалів.

Таблиця 5.2 Параметри кристалічного поля

Кристал	*Dq*, см$^{-1}$	*B*, см$^{-1}$	*C*, см$^{-1}$	*r*, Å
DEACC	505	630	2674	2,549
DMACC [120]	472	628	2674	2,584

TEACCB-2

На рис. 5.9 наведено спектри кристалічного поля в широкому енергетичному діапазоні для кристала TEACCB-2, отримані при температурах 280 і 160 К. Ці спектри, аналогічно до відповідних спектрів кристала DEACC, які детально описано вище, містять також високоінтенсивну смугу поглинання в околі 15000 см$^{-1}$, яку раніше детально проаналізували в роботі [41]. Вона відповідає дозволеному за мультиплетністю електронному переходу з основного стану $^4A_2(^4F)$ на збуджений $^4T_1(^4P)$. Проте авторам цієї роботи не вдалось виявити і інтерпретувати більш слабкі за інтенсивністю смуги, які, як правило, відносяться до частково заборонених правилами відбору переходів.

Для аналізу отриманих спектрів поглинання кристала TEACCB-2 аналогічно до випадку кристала DEACC необхідно було провести апроксимацію широких асиметричних смуг поглинання гаусіанами (рис. 5.10) з подальшим віднесенням кожного елементарного контура до відповідних електронних переходів (таблиця 5.3) [122].

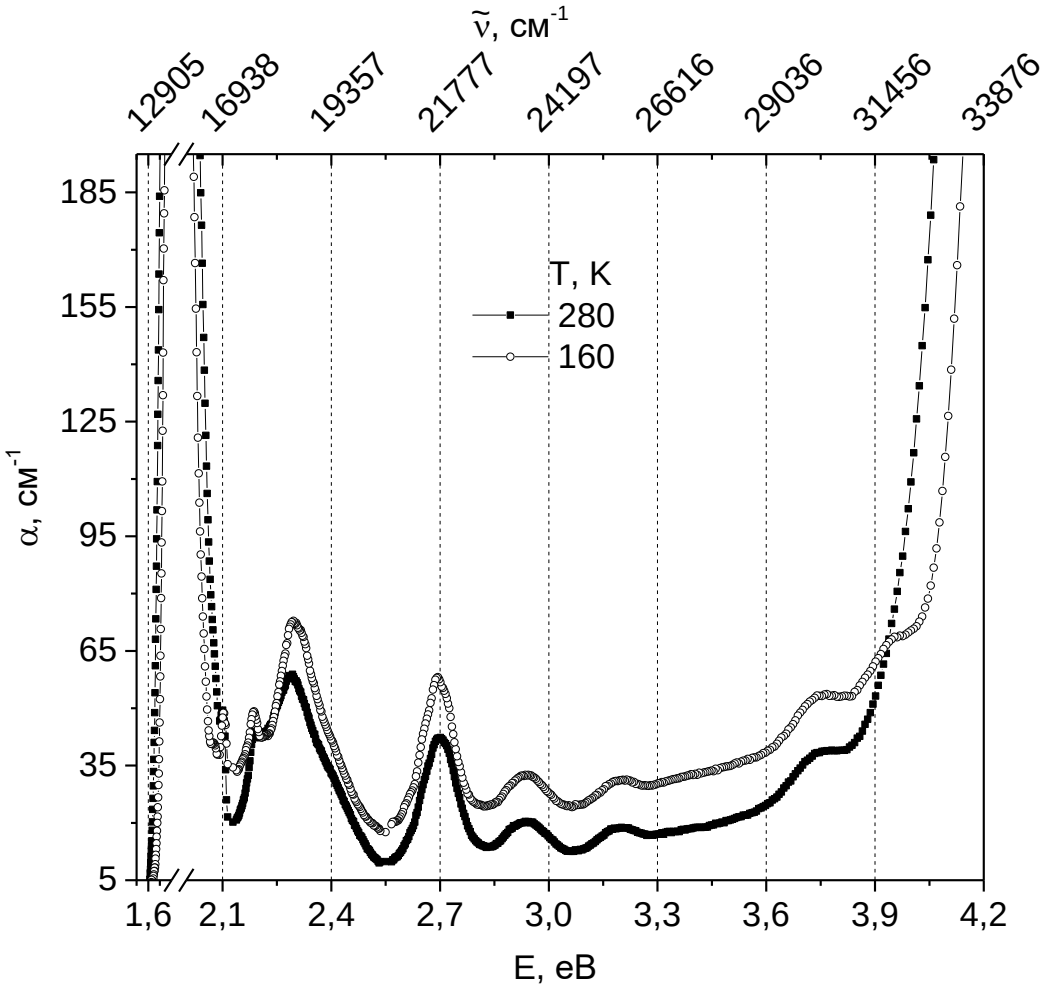


Рис. 5.9 Абсорбційний спектр кристала TEACCB-2 у широкому енергетичному діапазоні

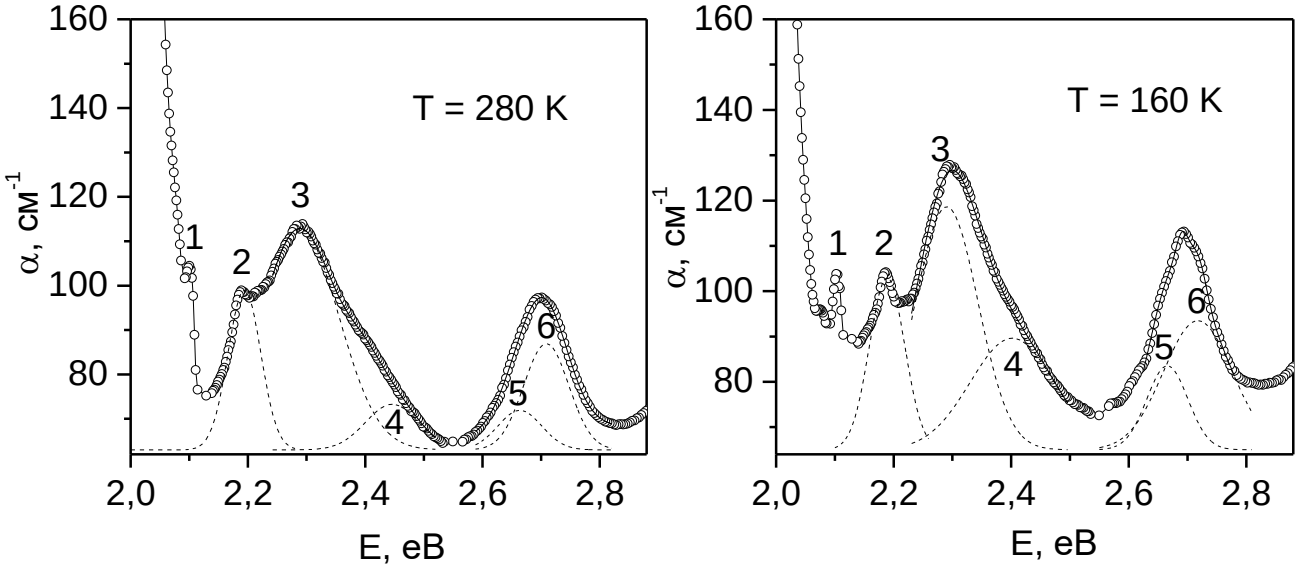


Рис. 5.10 Смуги поглинання кристала TEACCB-2 в енергетичному діапазоні від 2 до 2,85 еВ, апроксимовані гаусіанами

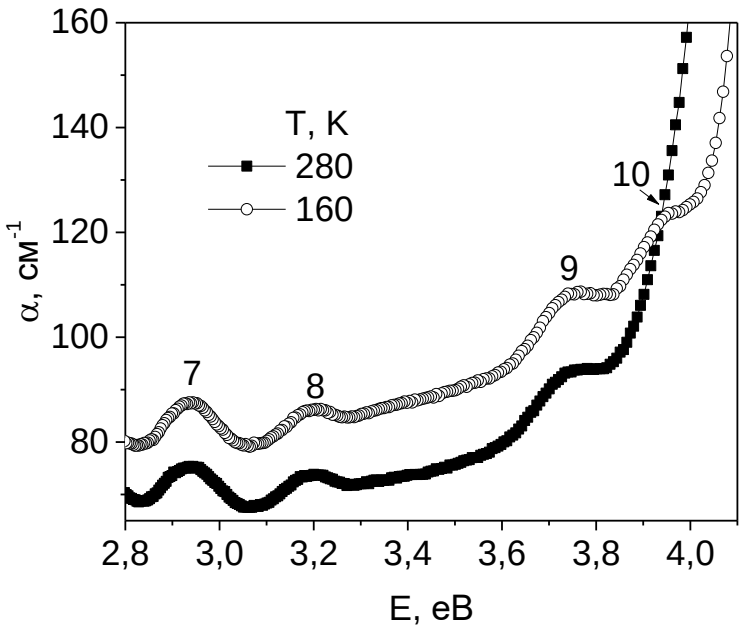


Рис. 5.11 Спектр оптичного поглинання кристала TEACCB-2 в енергетичному діапазоні від 2,8 до 4,05 еВ для T = 280 К и 160 К

Таблиця 5.3 Ідентифікація смуг поглинання кристала TEACCB-2

Номер смуги	Положення максимуму, еВ	Положення максимуму, см$^{-1}$	Електронні переходи з рівня $^4A_2(^4F)$ на:
1	2,10	16 940	$^4T_1(^4P)$
2	2,20	17 745	$^2T_2(^2G)$
3	2,29	18 470	$^2H(^2T_1,^2T_2,\ ^2E,^2T_1)$
4	2,45	19 760	
5	2,65	21 375	
6	2,71	21 860	
7	2,94	23 715	$^2T_2(^2D)$
8	3,20	25 810	$^2E(^2D)$
9	3,75	30 245	$^2T_2(^2F)$, $^2A_2(^2F)$
10	3,95	31 860	$^2T_1(^2F)$

Порівняно з кристалом DEACC значення енергетичних переходів у TEACCB-2 і відповідні смуги зміщені у низькоенергетичну область, що пов`язане зі зменшенням сили кристалічного поля.

5.2.2. Температурна еволюція спектрів поглинання кристалів DEACC та TEACCB-2 в околі фазових переходів

Відомо, що іони перехідних металів є зручними зондами для виявлення структурних змін у кристалі при фазових переходах методами оптичної спектроскопії. Тому аналіз температурної еволюції спектрів внутрішньоіонного поглинання є ефективним інструментом при дослідженні ФП.

На рис. 5.12 наведені абсорбційні спектри кристала DEACC, отримані у температурному діапазоні від 12 до 290 К. Аналізуючи ці спектри, варто відзначити помітне зниження інтенсивності та невелике зміщення положень смуг до вищих енергій при охолодженні [123].

На спектрах поглинання в околі 1,75 еВ з`являється смуга (на рис. 5.12 а позначена стрілкою) при охолодженні кристала нижче від $T_3$ = 216 К (рис. 5.13), яка швидше за все, пов`язана з розщепленням виродженого терма ^2E (^2G) через зниження симетрії комплекса $[CoCl_4]^{2-}$. На рис. 5.13 наведено температурну залежність положення першої смуги поглинання (див. позначення смуг на рис. 5.7) та її розщеплення при охолодженні на дві чітко відокремлені смуги.

Також можна відзначити й інші помітні температурні зміни спектра поглинання. Зокрема, аналізуючи температурну еволюцію 3-ї смуги в околі 1,85 еВ, бачимо, що температурна залежність площі під контуром 3 (рис. 5.14), виявляє аномалії при тих самих температурах, які спостерігалися на наведених вище даних дилатометричних досліджень цього кристала. Відомо, що площа під контуром смуги поглинання визначає силу осцилятора, яка пропорційна до імовірності електронного переходу. Отже, різке збільшення цієї величини, яке спостерігаємо на рис. 5.14 при охолодженні нижче від T_4 = 165 К і при нагріванні вище від T_2 = 255 К, вказує на існування механізму часткового зняття заборони

переходу за парністю за рахунок спотворення МГК. Цей самий механізм пояснює появу чіткої смуги поглинання в області 2,1 еВ, що спостерігається при переході зразка до низькотемпературних фаз (вставка до рис. 5.12 б, рис. 5.7 г). Ця смуга відповідає електронному переходу на один з підрівнів терма ^2H, і зміщується до вищих енергій при охолодженні (вставка до рис. 5.12 б).

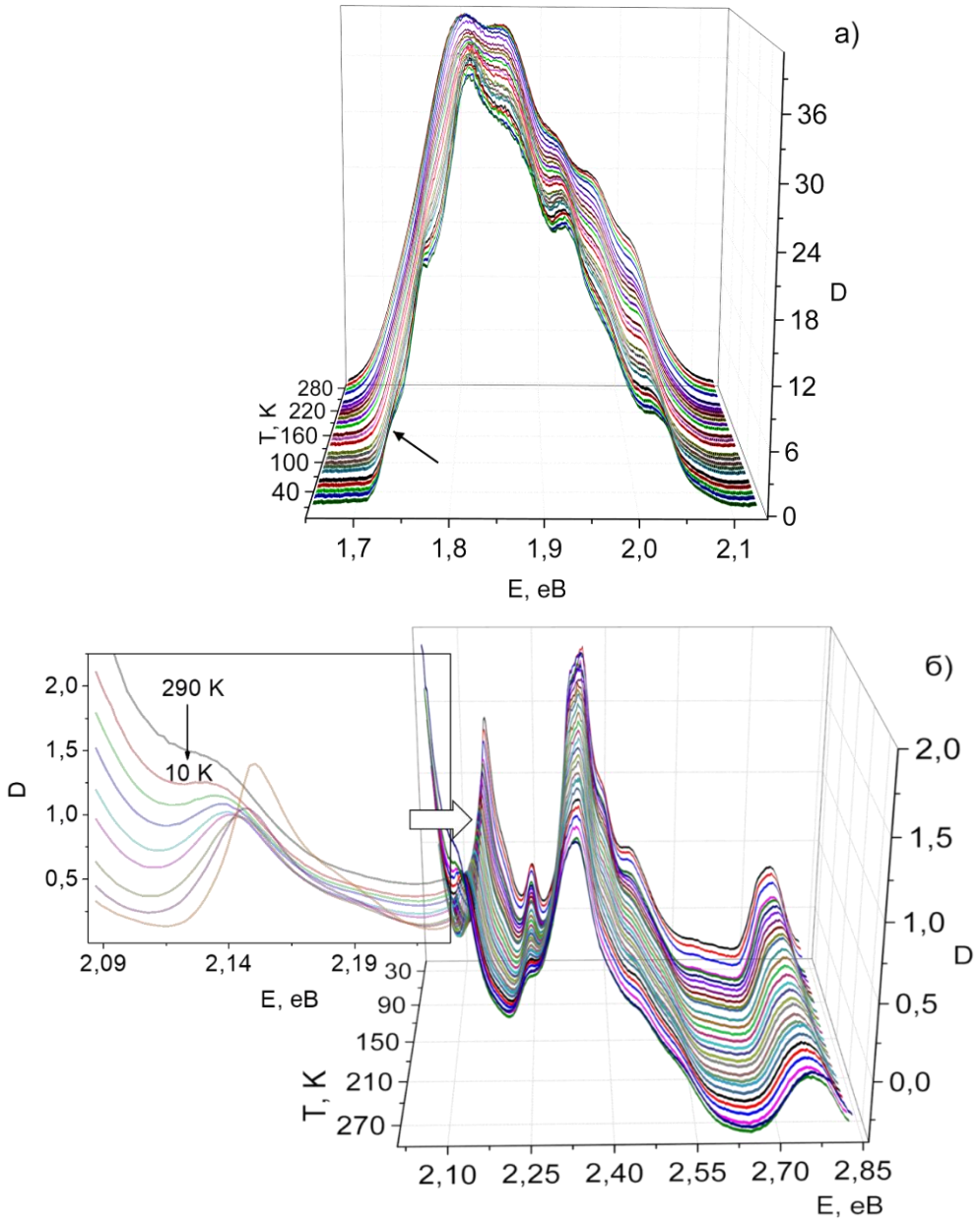


Рис. 5.12 Абсорбційні спектри кристала DEACC у температурному діапазоні від 12 до 290 К у різних енергетичних діапазонах: а – 1,7÷2,1 еВ, б – 2 ÷ 2,9 еВ (температурні шкали на рис. а і б обернені одна відносно одної)

Зміщення смуг поглинання, а також поява нових смуг при зниженні температури, пояснюється збільшенням сили кристалічного поля і спотворенням МГК $[CoCl_4]^{2-}$. Така поведінка абсорбційних спектрів відображає пониження симетрії цього комплексу і кристала в цілому, а також зменшення відстані метал-ліганд при переході до низькотемпературних фаз. Аналізуючи дані, наведені на рис. 5.12-5.15, можна зробити висновок, що тетраедричні комплекси $[CoCl_4]^{2-}$ найменше спотворені у фазах, що лежать між T_2 = 255 K і T_4 = 165 K.

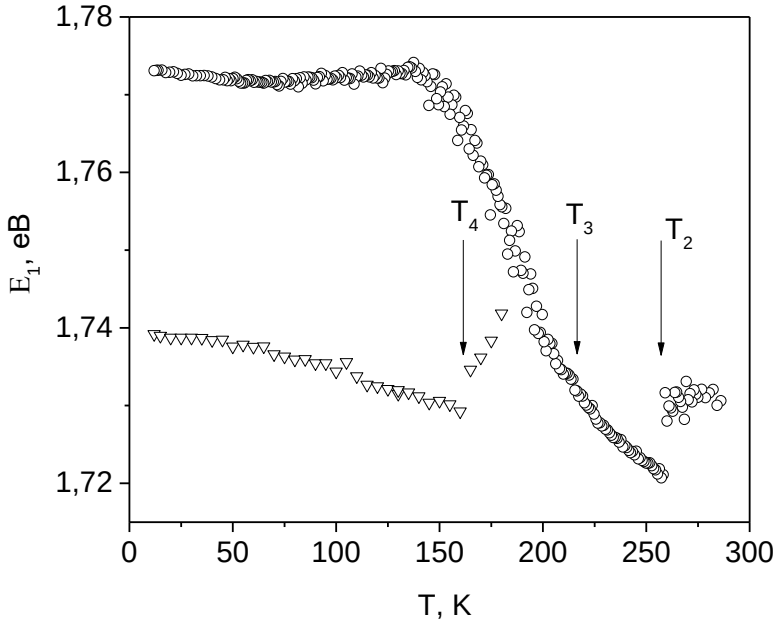


Рис. 5.13 Температурна еволюція положення максимуму 1-ї смуги для кристала DEACC, що відображає її розщеплення у фазі, яка лежить в діапазоні між T_3 і T_4

На рис. 5.15 наведено температурну еволюцію положення максимуму 8-ї смуги, яка на спектрі поглинання (рис. 5.12 б) знаходиться в околі 2,33 еВ. Спостерігається різке зміщення положення цієї смуги при охолодженні нижче від 230 К. Ця залежність також виявляє чіткі аномалії при тих самих температурах, що й дилатометричні дослідження (рис. 5.5), що підтверджує наявність ФП у цих точках. Аномалія при T_6 = 45 K, яка спостерігалася вперше, також може бути спричинена невідомим раніше ФП, що вимагає подальших

низькотемпературних досліджень незалежними методами.

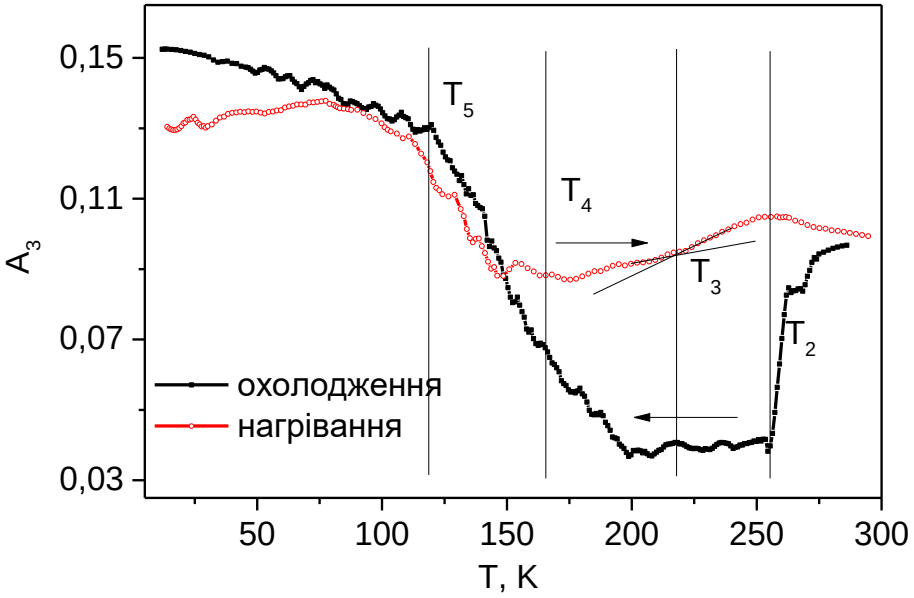


Рис. 5.14 Температурна еволюція площі під контуром 3-ї смуги для кристала DEACC, отримана в режимі охолодження і нагрівання

Стрибкоподібна зміна коефіцієнта поглинання вище від кімнатної температури (вставка до рис. 5.15) підтверджує наявність сегнетоеластичного ФП у кристалі DEACC в околі T_1 = 330 K, яка є близькою до температури, визначеної на основі дилатометричних досліджень. Обидва фазові переходи при T_1 і T_2 мають термохромний характер, оскільки супроводжуються різким зміщенням смуг поглинання, а також інших параметрів досліджуваних спектрів.

Цікаво також проаналізувати вплив ФП на спектри поглинання кристала TEACCB-2. Аналізуючи спектри внутрішньоіонного поглинання при температурах 280 K і 160 K (рис. 5.9), можна зауважити невелике зміщення положень смуг у бік вищих енергій при охолодженні. У низькотемпературній фазі край оптичного поглинання також виявляє блакитне зміщення, і з’являється 10-та смуга, яка не спостерігається при 280 K (рис. 5.11). Смуги поглинання стають вужчими і чіткіше розділяються при охолодженні, що

зумовлено зменшенням впливу фононів при пониженні температури. Особливо це стосується смуг 1, 2 і 3 (Рис. 5.10 б).

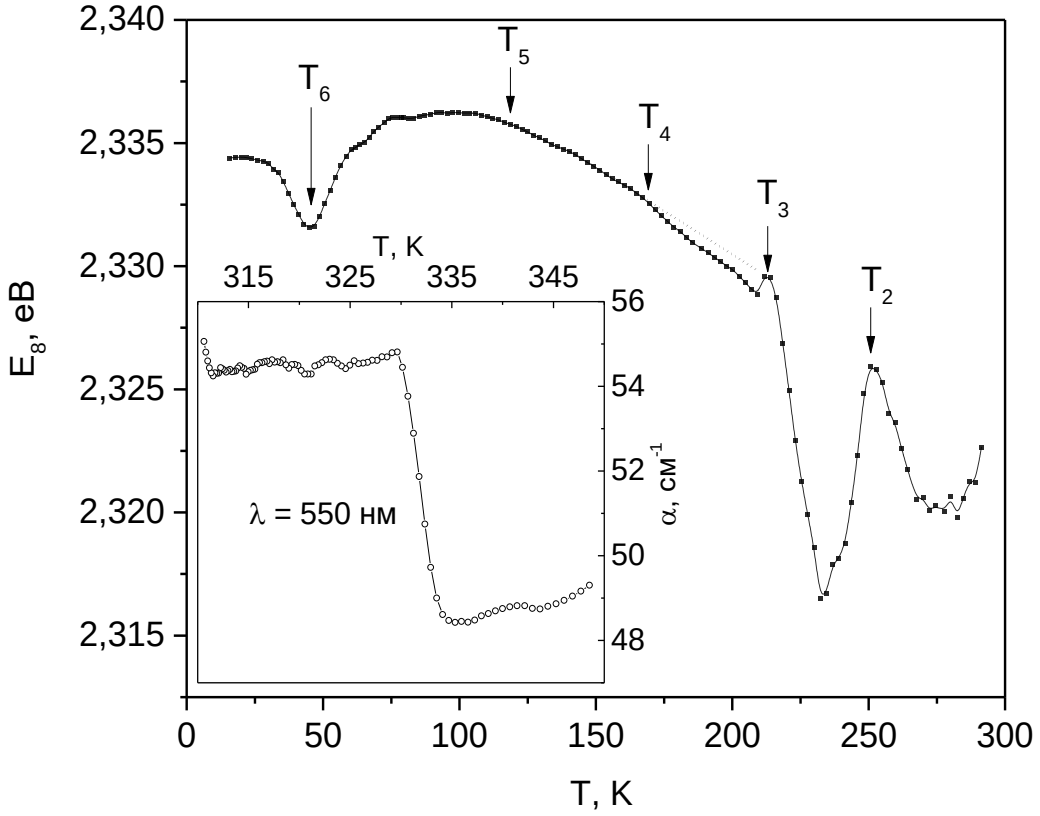


Рис. 5.15 Температурна залежність положення максимуму 8-ої смуги поглинання для кристала DEACC; на вставці – температурна залежність коефіцієнта поглинання, виміряна при постійній довжині хвилі 550 нм, в околі високотемпературного сегнетоеластичного фазового переходу (режим охолодження)

На рис. 5.16 наведені ізоабсорбційні температурні залежності довжини хвилі і енергії (а) при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання, що опосередковано відображають температурну залежність положення краю поглинання, а також температурна залежність коефіцієнта поглинання у максимумі смуги поглинання в околі 2,7 еВ (б) у режимі нагрівання і охолодження. На цих залежностях спостерігаються стрибкоподібні аномалії, які відповідають ФП при температурах T_1 і T_2. З огляду на характер аномалій, а

також враховуючи їхній помітний температурний гістерезис, можна зробити висновок, що вони відповідають ФП першого роду.

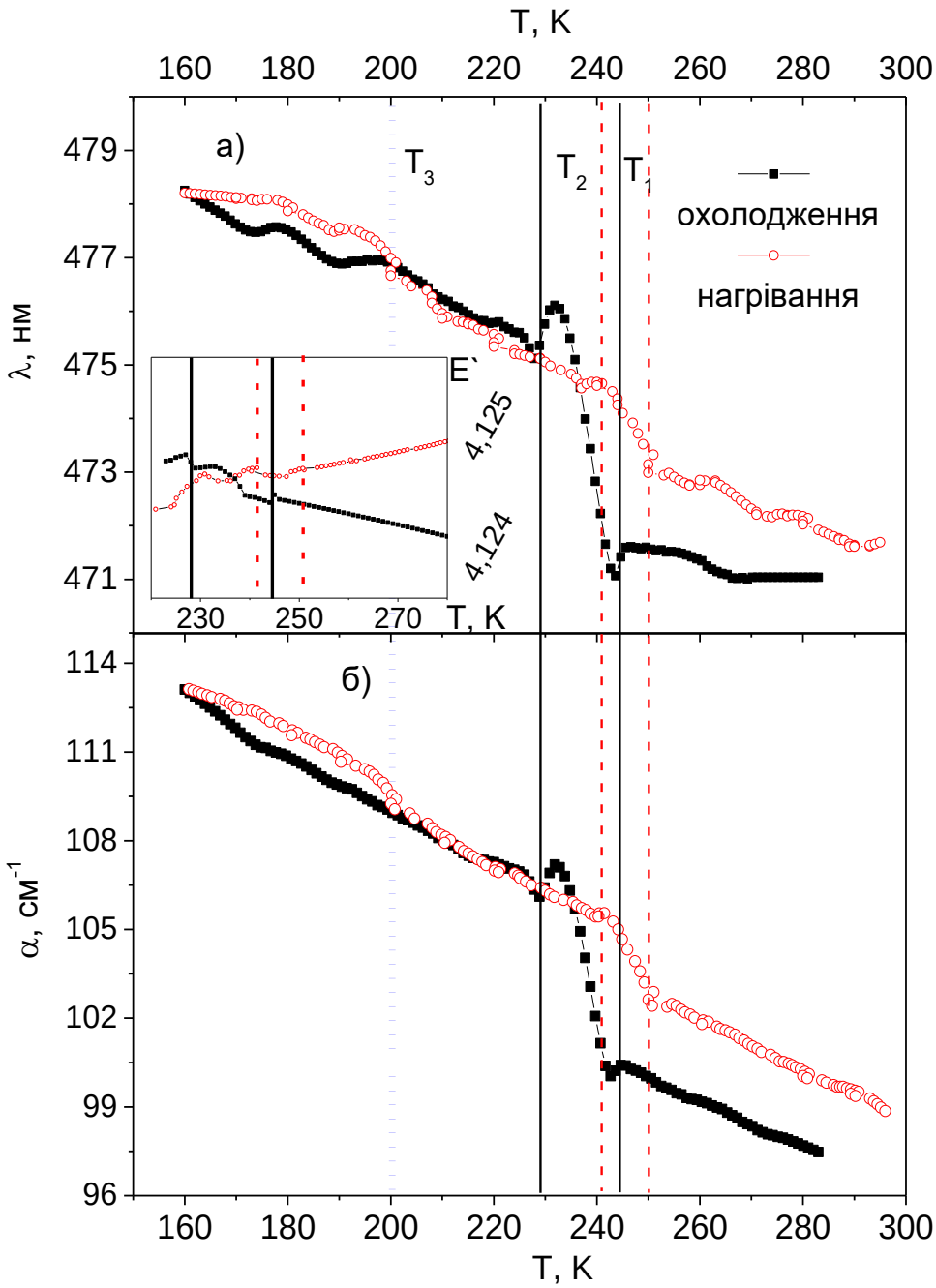


Рис. 5.16 а) Ізоабсорбційні криві для монокристала TEACCB-2 при сталому коефіцієнті поглинання α = 77 см$^{-1}$; на вставці – ізоабсорбційні криві при α = 220 см$^{-1}$; б) температурна залежність коефіцієнта поглинання у максимумі 6-тої смуги у режимі нагрівання (—○—) і охолодження (—▪—)

У таблиці 5.4 наведені температури ФП, отримані на основі наших експериментів, які з врахуванням температурного гістерезису добре узгоджуються з даними попередніх досліджень температурної залежності діелектричної проникності [40, 41]. Варто зазначити, що якщо ФП у сегнетоелектричну фазу при T_2 характеризувався помітним піком на температурній залежності діелектричної проникності, то перехід при T_1 проявлявся дуже незначною аномалією [40]. Наші дослідження методами абсорбційної спектроскопії підтвердили не тільки існування ФП при T_1, але й чітко визначили його стрибкоподібний характер.

Слід зазначити, що на рис. 5.16 також спостерігається зміна характеру температурних залежностей абсорбційних спектрів в околі T_3 = 200 К, яка може свідчити про раніше невідомий ФП в монокристалі TEACCB-2. Тут варто згадати, що в роботі [39] при T_3 спостерігалась аномалія коефіцієнта поглинання нанокомпозитів на основі кристалів TEACCB-2. Цей факт підтверджує обґрунтованість припущення про існування фазового переходу в околі T_3 = 200 К і в об’ємному кристалі TEACCB-2. Характер аномалії і відсутність температурного гістерезису дозволяє віднести його до переходів другого роду.

Таблиця 5.4 Температури фазових переходів у кристалі TEACCB-2 в режимі нагрівання і охолодження

Температури ФП	
нагрівання	охолодження
$T_1^н$ = 250 К	$T_1^{ох}$ = 244 К
$T_2^н$ = 241 К	$T_2^{ох}$ = 228 К

5.2.3. Порівняльний аналіз температурної еволюції краю поглинання і параметрів електрон-фононної взаємодії у кристалах TEACCB-2 і DEACC

На основі аналізу температурної еволюції краю поглинання (КП) можна отримати важливу додаткову інформацію про температури і природу фазових переходів у кристалах.

На рис. 5.17 зображені спектри поглинання кристалів DEACC (а) і TEACCB-2 (б) в околі КП, отримані при різних температурах. Як видно з рисунків, КП зміщується в бік вищих енергій при охолодженні зразка [124]. Така поведінка є характерною для кристалів цього типу.

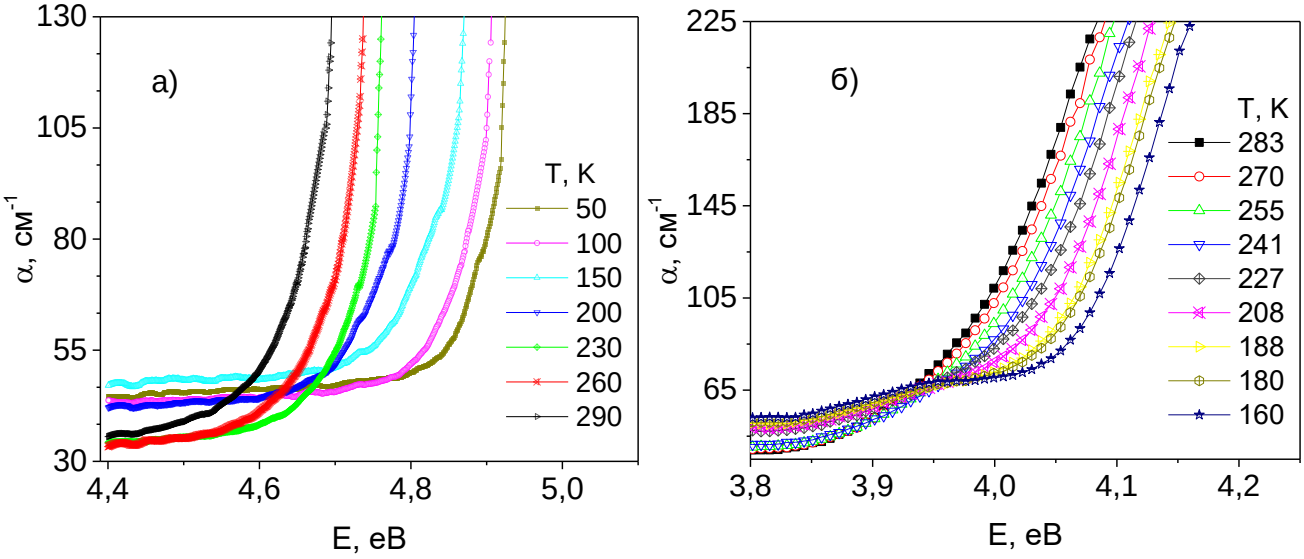


Рис. 5.17 Температурна еволюція абсорбційних спектрів в околі оптичного краю поглинання кристалів DEACC (а) і TEACCB-2 (б)

Для аналізу наведених спектрів було використано правило Урбаха (1.11), згідно з яким залежності $\ln\alpha = f(\hbar\omega)$, які відповідають різним температурам в межах певної фази, повинні сходитися в одній точці [117, 125]. На рис. 5.18 і рис. 5.19 наведені відповідні залежності для обох кристалів.

Дійсно, залежності логарифма коефіцієнта поглинання кристала DEACC від енергії для різних температур в діапазоні $T > 326$ K (рис. 5.18 а) мають прямолінійний характер, причому ці прямі перетинаються в одній точці з

координатами E_0 і α_0, наведеними у Таблиці 5.5. Аналогічна ситуація спостерігається в сегнетоеластичній фазі (T = 255 ÷ 326 K) (рис. 5.18 б).

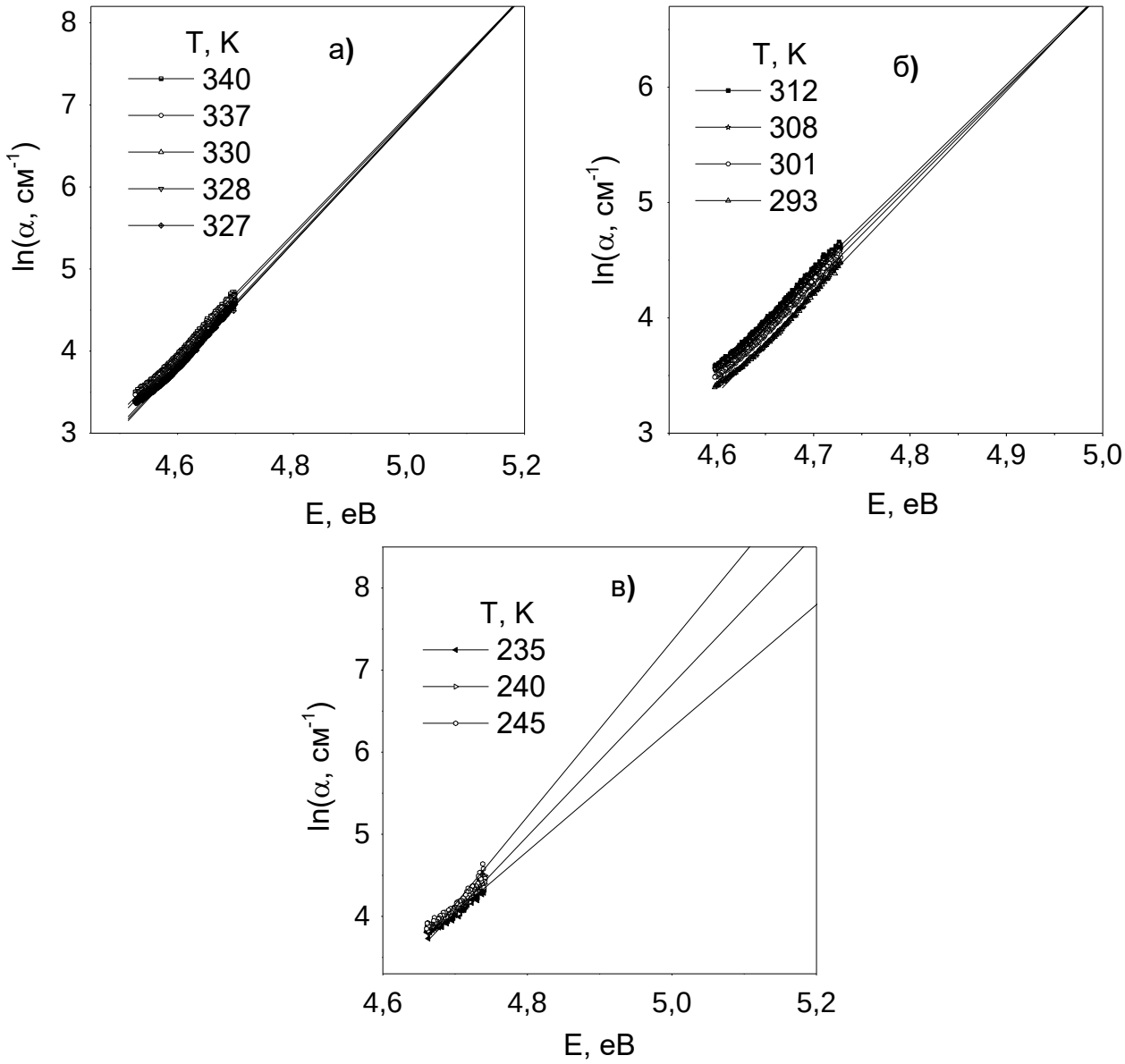


Рис. 5.18 Енергетична залежність логарифма коефіцієнта поглинання при різних температурах у рамках однієї фази кристала DEACC: а) – параеластична фаза $T > T_1$; б) – сегнетоеластична фаза $T = T_2 \div T_1$; в) $T < T_2$ (режим охолодження)

Водночас правило Урбаха не виконується при температурах, нижчих за 255 K (рис. 5.18 в). Це може бути пов’язано з перекриванням крайових смуг різної природи. Відносно невеликі значення параметрів α_0 дозволяють

визначити природу КП як краю смуги перенесення заряду, яка у низькотемпературній фазі перекривається зі смугою, що відповідає автолокалізованим екситонам. Цей висновок добре корелює з даними попередніх досліджень кристалів групи A_2MeCl_4 [10, 52].

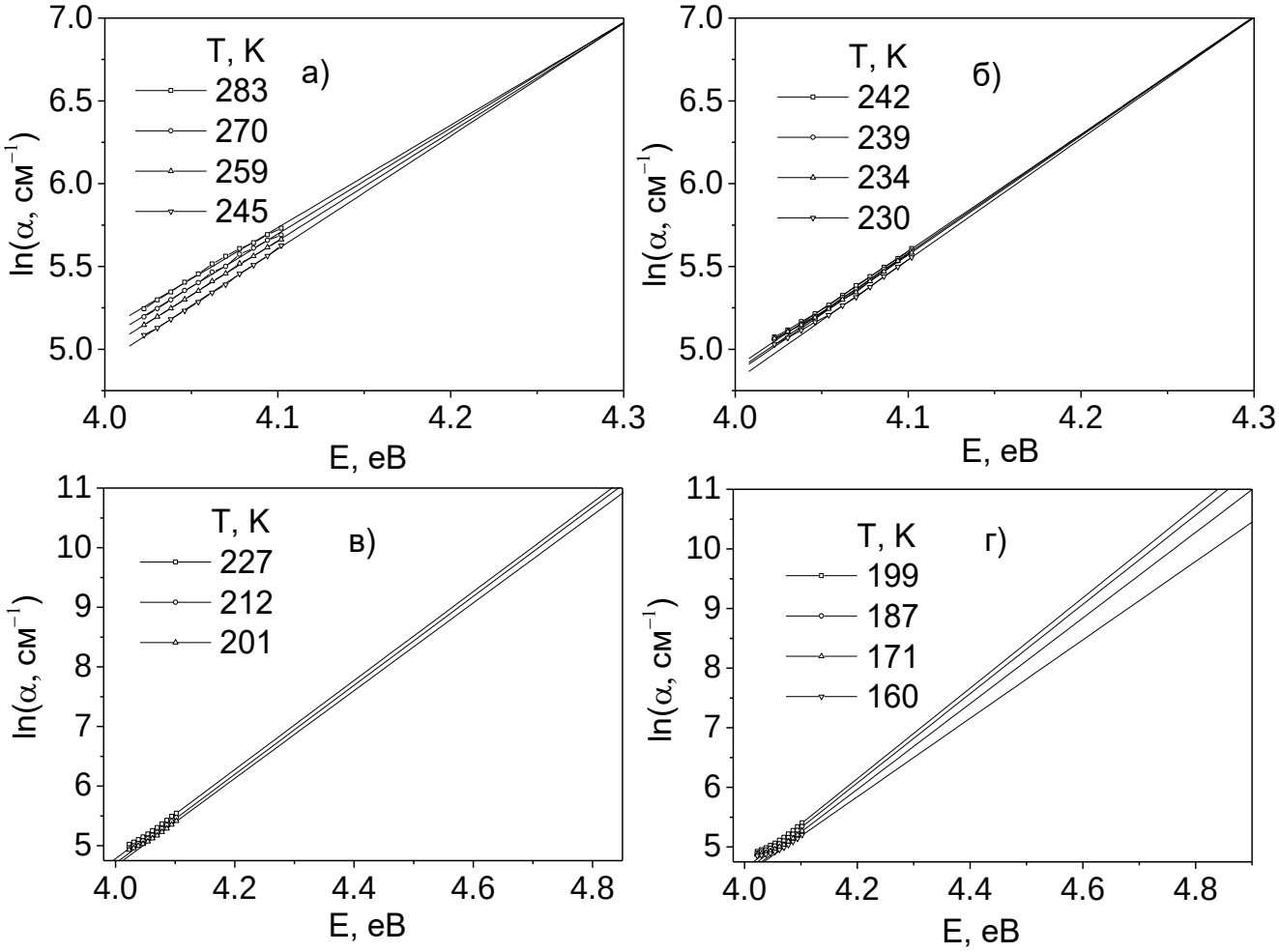


Рис. 5.19 Енергетичні залежності логарифма коефіцієнта поглинання при різних температурах у рамках різних фаз кристала TEACCB-2: а) $T > T_1$; б) $T = T_2 \div T_1$; в) $T = T_3 \div T_2$; г) $T < T_3$ (режим охолодження)

Аналізуючи урбахівські прямі кристала TEACCB-2, зображені на рис. 5.19, бачимо, що правило Урбаха виконується у двох високотемпературних фазах ($T > T_2$) з параметрами α_0 і E_0, наведеними в таблиці 5.5. Проте в низькотемпературних фазах ($T < T_2$) спостерігається розходження прямих $\ln\alpha = f(\hbar\omega)$, що свідчить про невиконання емпіричного правила Урбаха. Це,

швидше за все, пов'язано, як і у випадку з кристалом DEACC, з перекриванням двох близько розміщених смуг поглинання різної природи. Ця думка підтверджується також тим фактом, що на спектрах поглинання, зображених на рис. 5.17 б, чітко видно виокремлення смуги поглинання в околі 3,95 еВ при пониженні температури. Нижчі значення параметра E_0 у випадку з кристалом TEACCB-2 порівняно з відповідними значеннями для DEACC дозволяють зробити висновок, що в області КП кристала TEACCB-2 спостерігається перекривання смуги перенесення заряду зі смугою, що відповідає внутрішньому переходу іона Co^{2+}.

Таблиця 5.5 Параметри правила Урбаха для кристалів DEACC і TEACCB-2 у різних фазах

Кристал	Температурний інтервал	α_0, см$^{-1}$	E_0, еВ	σ_0	$\hbar\omega_0$, см$^{-1}$
DEACC	$T > T_1$	3 605	5,18	0,220	155
	$T_2 \div T_1$	1 585	5,06	0,237	209
TEACCB-2	$T > T_2$	1 055	4,30	0,175	245
	$T_2 \div T_1$	1 095	4,30	0,196	295

За кутом нахилу прямолінійних залежностей $\ln\alpha = f(\hbar\omega)$ можна визначити параметр σ для певної температури, який характеризує розмиття КП:

$$\sigma(T) = \frac{\Delta(\ln\alpha)}{\Delta(\hbar\omega)} k_B T. \quad (5.4)$$

На рис. 5.20 зображені температурні залежності параметра σ для кристалів DEACC і TEACCB-2, на яких чітко проявляються аномалії, які свідчить про зміни характеру ЕФВ в точках ФП. На основі апроксимації цих залежностей з використанням формули (1.12) розраховані значення ефективних енергій фононів $\hbar\omega_0$ і констант ЕФВ σ_0 (таблиця 5.5) в межах обох високотемпературних фаз, у яких

виконується правило Урбаха для обох кристалів.

Енергію $\hbar\omega_0$ доцільно представляти в одиницях хвильових чисел, що дає змогу безпосередньо її порівнювати з хвильовими числами реальних фононів, отриманими методами коливальної спектроскопії.

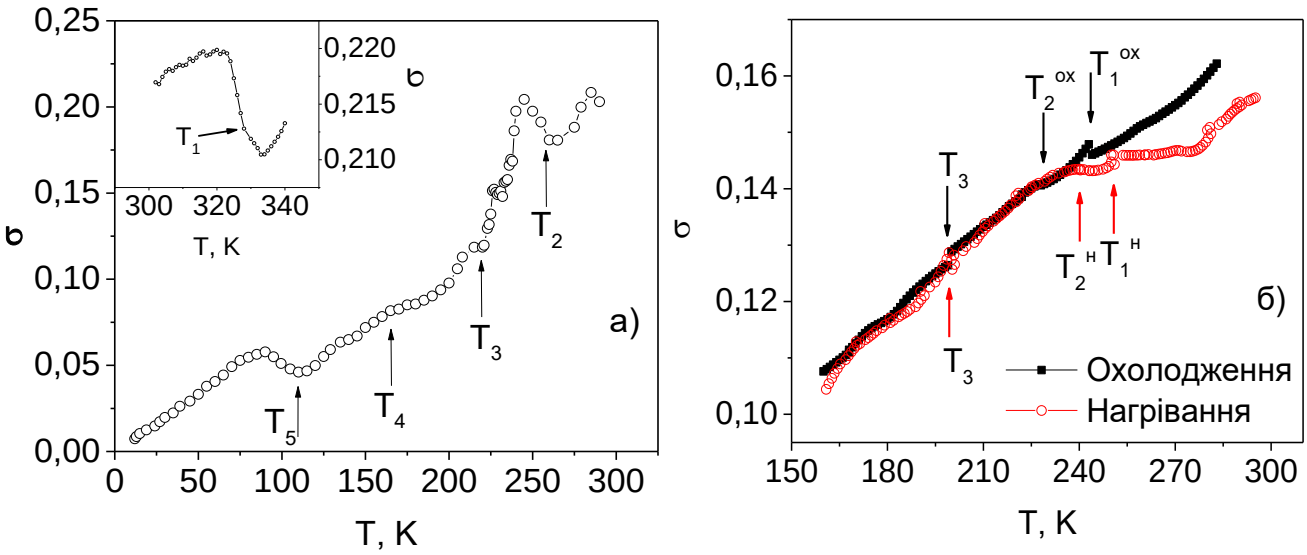


Рис. 5.20 Температурні залежності параметра σ для кристалів DEACC (а) і TEACCB-2 (б)

Деякі характерні особливості ЕФВ в сполуках типу A_2MeX_4 з алкіламонієвим катіоном були з'ясовані в [52]. Зокрема, було встановлено, що сила ЕФВ, яка є обернено пропорційною до параметра σ_0, істотно залежить від природи крайової смуги. Малі значення σ_0 в сполуках з водневими зв'язками були пов'язані з наявністю екситонної смуги. У цьому випадку має місце порівняно сильна екситон-фононна взаємодія, яка добре описується моделлю автолокалізованого екситона [50]. З іншого боку, якщо низькоенергетичний "хвіст" крайової смуги формується переходами перенесення заряду Cl $3p \rightarrow$ Me $3d$ або переходами типу Cl $3p \rightarrow$ Me $4s$, сила ЕФВ виявлялася значно нижчою.

Порівняно великі значення σ_0, отримані для досліджуваних нами кристалів (див. таблицю 5.5), свідчать про істотно меншу силу ЕФВ порівняно зі значеннями, що зазвичай спостерігаються для випадку крайової смуги

автолокалізованих екситонів [52, 125]. Окрім того, в структурі кристала TEACCB-2 не формуються водневі зв'язки, які відіграють важливу роль у формуванні таких екситонних смуг поглинання. Ці факти підтверджують зроблений нами висновок щодо визначення природи КП як краю смуги перенесення заряду з рівнів галогена, які формують стелю валентної зони, на рівні іонів металу, які розміщуються у забороненій зоні (Cl 3*p* або Br 4*p* → Co 3*d*). Розраховані ефективні енергії фононів, що беруть участь у формуванні краю поглинання, відповідають внутрішнім коливанням кобальт-галогенних комплексів у кристалах DEACC і TEACCB-2 [52].

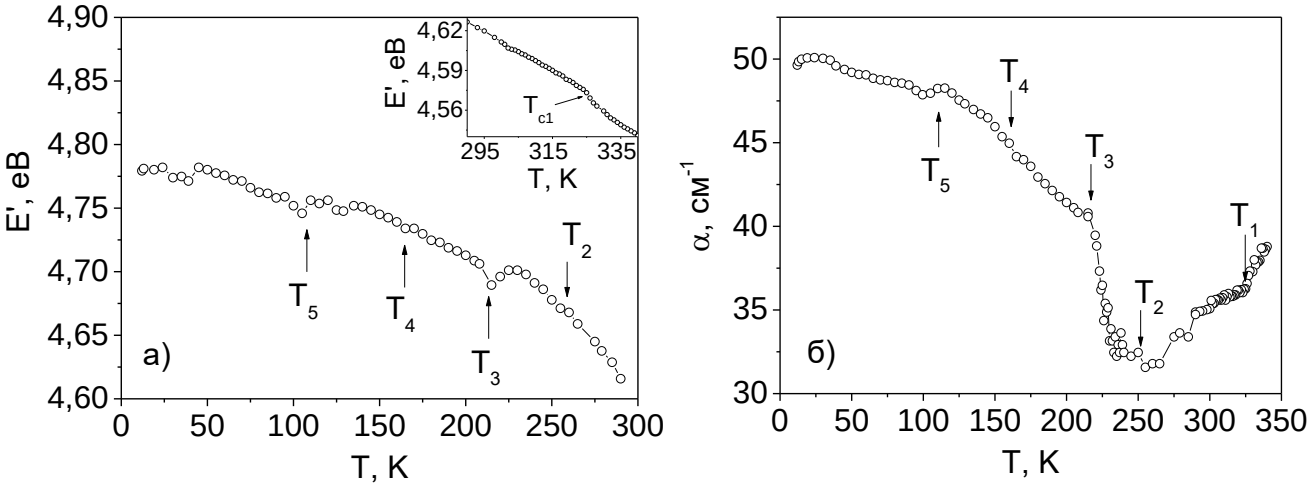


Рис. 5.21 Температурні залежності оптико-спектральних параметрів кристала DEACC: а) – ізоабсорбційна крива, отримана при сталому коефіцієнті поглинання $\alpha = 55\text{см}^{-1}$; б) – коефіцієнт поглинання при фіксованій довжині хвилі λ = 290 нм.

Температурна залежність ізоабсорбційної кривої $E`_{\alpha=55\text{см}^{-1}} = \text{f}(T)$ для кристала DEACC наведена на рис. 5.21 а, відображає енергетичне положення КП та проявляє аномалії у точках ФП. Беручи до уваги, що аномалія T_2 тут дуже слабо проявляється, нами побудована температурна залежність коефіцієнта поглинання на фіксованій довжині хвилі (рис. 5.21 б). На ній чітко прослідковується зміна знаку температурного приросту коефіцієнта α при T_2.

Подібна зміна спостерігалася і на температурній залежності теплового розширення (рис. 5.5), що підтверджує факт присутності раніше невідомого ФП при T_2 = 255 К.

Висновки до розділу 5

1. Вперше проведено рентгеноструктурний аналіз потенційного мультифероїка DEACC, на основі якого встановлено, що ця сполука при кімнатній температурі належить до просторової групи *P2/n* з параметрами кристалічної ґратки a = 10,667(1), b = 11,501(2), c = 7,4053(8) Å, β = 90,939(3)°; V = 908,33 Å^3; Z = 2. Також уточнено параметри структури твердого розчину TEACCB-2.
2. Проведено дослідження оптичних спектрів поглинання кристалів DEACC та TEACCB-2 в області внутрішнього поглинання іона кобальту і оптичного краю поглинання. Ідентифіковано смуги внутрішньоіонного поглинання і уточнено енергетичну діаграму іона Co^{2+} у структурі кристалів DEACC і TEACCB-2. На основі аналізу внутрішньоіонних смуг поглинання та обчислених параметрів Рака і сили кристалічного поля встановлено, що симетрія комплексу $[CoCl_4]^{2-}$ у кристалі DEACC нижча від тетраедричної, що підтверджується зняттям виродження відповідних енергетичних рівнів.
3. Підтверджено існування фазового переходу у сегнетоеластичну фазу при T_1 = 326 К та визначено характеристики доменної структури у кристалі DEACC. На основі аналізу температурної еволюції абсорбційних спектрів, зроблено висновок про термохромний характер цього переходу.
4. На основі температурних залежностей термічного розширення і оптико-спектральних параметрів вперше виявлено низькотемпературні аномалії T_2 = 255 К, T_3 = 216 К, T_4 = 165 К, T_5 = 110 К і T_6 = 45 К, які імовірно відповідають раніше невідомим фазовим переходам у кристалі DEACC. За аналогією з іншими фероїками групи A_2MeCl_4 можна припустити, що ці

переходи можуть бути пов’язані з упорядкуванням диметиламонієвого катіона і переорієнтацією метал-галогенних поліедрів, що супроводжується різним ступенем спотворення останніх і відповідними змінами відстаней метал-ліганд. Ці зміни знаходять своє відображення на температурних залежностях спектрів внутрішньоіонного поглинання.

5. Аналіз температурної еволюції спектрів поглинання кристала TEACCB-2 підтвердив існування фазових переходів першого роду при температурах T_1 = 244 К і T_2 = 228 К (в режимі охолодження), а також дозволив висунути припущення про фазовий перехід імовірно другого роду при T_3 = 200 К. Виявлені аномалії параметрів абсорбційних спектрів пов’язані зі зміною ступеня деформації МГК $[CoCl_2Br_2]^{2-}$.
6. Показано, що внаслідок істотного впливу ЕФВ на положення і форму краю оптичного поглинання у двох високотемпературних фазах ($T > T_2$) обох кристалів низькоенергетичні “хвости” краю поглинання описуються емпіричним правилом Урбаха. Розраховані значення σ_0, а також величини ефективних енергій фононів є характерними для крайових смуг перенесення заряду. Невиконання цього правила в низькотемпературних фазах пов’язане з накладенням двох близько розташованих інтенсивних смуг поглинання різної природи, а саме смуги перенесення заряду (Cl 3*p* → Co 3*d*) і смуги автолокалізованих екситонів для кристала DEACC та смуги перенесення заряду (Cl *3p* або Br 4*p* → Co 3*d*) і смуги внутрішньонного поглинання для TEACCB-2.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив часткового ізоморфного заміщення іонів ґалію іонами хрому на параметри низькочастотної дисперсії діелектричної проникності релаксаційного типу у твердому розчині $DMAGa_{1-x}Cr_xS$, пов'язаної з динамікою доменних стінок. Показано, що введення хрому у структуру кристала приводить до підвищення часу релаксації, енергії активації та півширини гаусіана, що описує розподіл часів релаксації, та до суттєвого зниження температури замороження доменних стінок. Продемонстровано відсутність помітного впливу заміщення іона металу на температуру ФП T_{c1}, на відміну від ізоструктурного кристала $DMAAl_{1-x}Cr_xS$.
2. Запропоновано феноменологічний підхід для оцінки коефіцієнта МЕ взаємодії у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ в околі температури ФП T_{c1}, який виявився адекватним для твердого розчину з $x = 0{,}065$. Виявлена нетривіальна залежність температури сегнетоелектричного ФП і величини поляризації від прикладеного магнітного поля пояснена в рамках моделі, що враховує вплив локальних деформацій ґратки, зумовлених заміщенням Al^{3+} на Cr^{3+}, а також обмінної взаємодії Cr-Cr на два типи впорядкування групи DMA – сегнетоелектричне та антисегнетоелектричне. Зважаючи на те, що внески, зумовлені цими двома типами впорядкування, мають протилежний знак, залежність результуючої поляризації від поля є нелінійною.
3. Виявлено значну спонтанну електричну поляризацію у кристалі EACC при температурі, нижчій за T_5 = 247 K, що дає підстави розглядати його як новий мультифероїк з групи метал-органічних сполук, у якому співіснує магнітне і сегнетоелектричне впорядкування.
4. Виявлено магнітодіелектричний ефект у кристалах TEACCB-3, який проявляється в суттєвій зміні діелектричної проникності в околі сегнетоелектричного ФП під впливом магнітного поля. Цей ефект спричинений гальмуванням переорієнтації кобальт-галогенних комплексів у зовнішньому магнітному полі за рахунок магнітної взаємодії іонів Co^{2+}, що

приводить до зниження спонтанної поляризації і, відповідно, діелектричної проникності.

5. Методами дилатометрії та абсорбційної спектроскопії встановлено послідовність ФП у кристалі DEACC. Показано, що ФП при T_1 = 326 К і T_2 = 255 К мають термохромний характер. На основі аналізу внутрішньоіонних смуг поглинання та обчислених параметрів Рака і сили кристалічного поля встановлено, що симетрія комплексів $[CoX_4]^{2-}$ в обох досліджуваних кристалах A_2CoX_4 (A = DEA, TEA; X = Cl, Br) нижча від тетраедричної, що підтверджується зняттям виродження відповідних енергетичних рівнів.
6. На основі спектральних досліджень кристалів DEACC і TEACCB-2 встановлено істотний вплив електрон-фононної взаємодії на положення і форму краю смуги перенесення заряду. Розраховані величини ефективних енергій фононів, що беруть участь у формуванні краю поглинання, відповідають внутрішнім коливанням МГК. Виявлено невиконання правила Урбаха в низькотемпературних фазах, що пов’язано з накладенням двох близько розташованих інтенсивних крайових смуг поглинання різної природи, а саме смуги перенесення заряду (Cl $3p$ → Co $3d$) і смуги автолокалізованих екситонів для кристала DEACC та смуги перенесення заряду (Cl $3p$ або Br $4p$ → Co $3d$) і смуги внутрішньоіонного поглинання для TEACCB-2.
7. Створено п’єзоелектричний перетворювач з нанокомпозитом TEACCB-2 + PMMA в ролі п’єзоелемента, який може бути використаний для генерації і реєстрації механічних коливань у гігагерцовому діапазоні частот. Резонансною робочою частотою пристрою можна керувати шляхом зміни розмірів НК на етапі виготовлення п’єзоелемента.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] V. Kapustianyk, S. Semak, P. Demchenko, I. Girnyk, Yu Eliyashevskyy, Phase Transitions and Temperature Changes of the Optical Absorption Edge in $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Layered Crystal, *Phase Transitions*, V. 91, No. 7, P. 715-724, 2018.

[2] V. Kapustianyk, S. Semak, M. Panasyuk, M. Rudko, V. Rudyk, Temperature Evolution of the Intra-Ion Absorption Spectra of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystals in the Region of Their Phase Transitions, *Phase Transitions*, V. 92, No. 4, P. 396-405, 2019.

[3] V. B. Kapustianyk, S. I. Semak, S. B. Bilchenko, Yu. I. Eliyashevskyy, Yu. V. Chorniy, P. Yu. Demchenko, Impact of Phase Transitions on Temperature Evolution of Absorption Spectra and Electron–Phonon Interactions in $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ Crystals, *Journal of Applied Spectroscopy*, V. 86, No. 4, P. 531-539, 2019.

[4] V. Kapustianyk, S. Semak, Yu. Eliyashevskyy, S.Sereda, Infuence of Metal Ion Substitution on the Dielectric Dispersion in $NH_2(CH_3)_2Ga_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals, *Journal of Physical Studies*, V. 23, No. 3, Art. 3706 (8 p.), 2019.

[5] V. Kapustianyk, N. Loboda, Yu. Eliyashevskyy, S. Semak, On the Magnetoelectric Effect in Paramagnetic $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals, *Low Temperature Physics*, V. 45, No. 8, P. 894-902, 2019.

[6] V. Kapustianyk, S. Semak, P. Yonak, B. Kundys, Yu. Chornii, Magnetodielectric Effect in a New Multiferroic Crystals of Tetraethylammonium Tetrahalogenocobaltate, Proceedings of XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019), September 16 - 18, Lviv, Ukraine, P. 268-271, 2019.

[7] V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, S. Dacko, O. Czupiński, V. Rudyk, R. Serkiz, S. Sereda, S. Semak, Phase Transition and Fundamental Ferroelectric Dispersion in $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ Crystals, *Acta Physica Polonica A*, V. 127, P. 791-794, 2015.

[8] B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, S. Semak, Ch. Simon, and I. Bakaimi, Multiferroicity and Hydrogen-Bond Ordering in $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Featuring Dominant Ferromagnetic Interactions, *Physical Review B*, V. 81, Art. 224434 (6 p.), 2010.

[9] Е. Л. Д. Ландау, Статистическая физика. Часть 1, Москва: Наука, 584 с.,

1976.

[10] В. Б. Капустяник, Фізика кристалічних фероїків з органічним катіоном, Львів.: Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, 438 с., 2006.

[11] А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, Несобственные сегнетоэлектрики, *Успехи физических наук,* Т. 112, № 4, С. 561-589, 1974.

[12] R. Blinc, B. Zeks, Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics, Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 317 p., 1974.

[13] S.Kudo, X-ray Determination of Incommensurate Superlattice in K_2SeO_4, *Journal of Applied Physics,* V. 21, No. 2, P. 255-258, 1982.

[14] V. Kapustianik, M. Bublyk, I. Polovinko, S. Sveleba, Z. Trybula, E. Andreyev, Dielectric Properties of $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals at Low Temperatures, *Phase Transitions,* V. 49, P. 231-235, 1994.

[15] L.J. De Jongh, W.D. Van Amstel, A.R. Miedema, Magnetic Measurements on $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$: Ferromagnetic Layers Coupled by a Very Weak Antiferromagnetic Interaction, *Physica,* V. 58, No. 2, P. 277-304, 1972.

[16] L. J. de Jongh, A. C. Botterman, F. R. de Boer, A. R. Miedema, Transition Temperature of the Two-Dimensional Heisenberg Ferromagnet with S=½, *Journal of Applied Physics,* V. 40, P. 1363-1365, 1969.

[17] V. Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak, B. Kundys, Magnetic and Dielectric Properties of $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ Solid Solution: A New Potential Multiferroic, *Physica status solidi B,* V. 252, P. 1778-1782, 2015.

[18] A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, L. Kirpichnikova, Crystal Structure of $(CH_3)_2NH_2Ga(SO_4)_2\times6H_2O$ in the Ferroelectric Phase at 125 K and Low-Temperature Phase at 100 K, *Polish Journal of Chemistry,* V. 67, P. 1877-1884, 1993.

[19] I. V. Stasyuk, O. V. Velychko, Microscopic Model of Phase Transition in the Crystals of the DMAAlS and DMAGaS Types, *Journal of Physical Studies,* V. 4, P. 92-99, 2000.

[20] О. Г. Влох, В. Б. Капустянык, И. И. Половинко, С. А. Свелеба, Е. Ф. Андреев, В. М. Варикаш, Л. А. Шувалов, Двупреломляющие и пьезооптические свойства кристаллов $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2\times6H_2O$, *Физика твердого тела,* Т. 32, № 10, С. 2881-2884., 1990.

[21] Е. Ф. Андреев, В. М. Варикаш, Л. А. Шувалов, Фазовые переходы в кристалле диметиламмонийгаллийсульфата, *Изв. АН СССР, Серия. физическая,* Т. 55, № 3, С. 572-574, 1991.

[22] В. Капустяник, М. Панасюк, М. Партика, В. Рудик, З. Чапля,

В. Цибульський, Вивчення низькотемпературних фазових переходів і механізмів передачі енергнії в кристалах DMAAS:Cr^{3+} методом люмінесцентної спектроскопії, *Журнал фізичних досліджень,* Т. 12, № 4, С. 4603-4610, 2008.

[23] D. Podsiadla, W. Ryba-Romanowski, S. Golab, O. Czupinski, Z. Czapla, Optical Spectroscopy of Chromium Doped Deuterated $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals, *Journal of Molecular Structure,* V. 555, P. 335-340, 2000.

[24] N. Ostapenko, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, V. Rudyk, Z. Czapla, V. Mokryi, Comparative Study of the Phase Transitions and Spectral Properties of $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ (Me = Al, Ga) Ferroelectrics, *Journal of Alloys and Compounds,* V. 730, P. 417-423, 2018.

[25] S. Romanyshyn (Semak), V. Kapustianyk, U. Eliyashevskyy, M. Panasyuk, Analysis of Low Temperature Phase Transition and Mechanisms of Energy Transfer in DMAGS:Cr^{3+} Crystals by Luminescence Spectroscopy Method, *Abstracts of I International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics*, Kharkiv, Ukraine, P. 68, 2009.

[26] W. Ryba-Romanowski, S. Golab, G. Dominiak-Dzik, W. Pisarski, D. Podsiadla, Z. Czapla, Optical Spectroscopy of Chromium Doped $NH_2(CH_3)_2X(SO_4)_2\times6H_2O$ (X=Al, Ga) Single Crystals, *Journal of Molecular Structure,* V. 450, P. 219-222, 1998.

[27] V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, V. Rudyk, R. Serkiz, N. Ostapenko, I. Hirnyk, J-F. Dayen, M. Bobnar, R. Gumeniuk, B. Kundys, Tuning a Sign of Magnetoelectric Coupling in Paramagnetic $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals by Metal Ion Substitution, *Scientific Reports,* V. 7, Art. 14109 (8 p.), 2017.

[28] I. R. Jahn, K. Knorr, J. Ihringer, The Jahn-Teller Effect and Orientational Order in $(CnH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$, n=1,2,3, *Journal of Physics: Condensed Matter*, V. 1, P. 6005-6017, 1989.

[29] Y. Maritomo, Y. Tokura, Pressure-induced Disappearance of the In-plane Lattice Distortion in Layered Cupric Chloride: $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$, *Journal of Chemical Physics,* V. 101, No. 3, P. 1763-1766, 1994.

[30] T. Yoshinari, T. Nanba, S. Shimanuki [et al.], Reflectivity and Electronic Structures of Layered Ionic Crystals $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CdCl_4$, n=1, 2, 3, *Journal of the Physical Society of Japan,* V. 58, No. 7, P. 2276-2279, 1989.

[31] K. Knorr, I.R. Jahn, G. Heger, Birefringence, X-ray and Neutron Diffraction Measurements on the Structural Phase Transitions of $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ and

$(CH_3NH_3)_2FeCl_4$, *Solid State Communications,* V. 15, No. 2, P. 231-238, 1974.

[32] L. J. De Jongh, A. C. Botterman, F. R. de Boer, and A. R.Miedema, Transition Temperature of the Two-Dimensional Heisenberg Ferromagnet with *S*=½, *Journal of Applied Physics,* V. 40, P. 1363-1365, 1969.

[33] J.P. Steadman, R.D. Willett, The crystal structure of $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$, *Inorganica Chimica Acta,* V. 4, P. 367-371, 1970.

[34] I. R. Jahn, K. Holocher, K. Knorr, and J. Ihringer, *Kristallographie,* V. 174, P. 102-110, 1986.

[35] V. Kapustianyk, V. Rudyk, and M. Partyka, Visible-Spectroscopy Study of the Low Dimensional $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Compound in the Region of Its Low Temperature Phase Transitions, *Physica Status Solidi B,* V. 244, P. 2151-2158, 2007.

[36] M. J. M. Van Oort, G. Neshvad, and M. A. White, An Investigation of Factors Governing Conformational Disorder of Hydrocarbon Chains in the Solid State, *Journal of Solid State Chemistry,* V. 69, P. 145-152, 1987.

[37] В.Б. Капустяник, Ю. М. Корчак, С. А. Свелеба, В. І. Мокрий, Влияние изоморфного катион-анионного замещения на оптические спектры кристаллов группы A_2CoCl_4, *Журнал прикладной спектроскопии,* Т. 67, С. 91-95, 2000.

[38] О. Г. Влох, О. М. Ольхова, І. І. Половинко, С. А. Свелеба, Т. М. Сосновський, Дослідження фазових переходів у нових сегнетоеластиках $[NH_2(C_2H_5)_2]ZnCl_4$ і $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CoCl_4$, *Український фізичний журнал,* Т. 35, С. 1330-1332, 1990.

[39] V. Kapustianyk, V. Rudyk, M. Partyka, I. Kityk, S. Tkaczyk., Manifestation of the Size Effect in the Optical and Spectral Properties of the $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ Nanoclusters Incorporated into the Polymer Matrix, *Journal of Physics: Conference Series,* V. 79 , P. 1-8, 2007.

[40] V. Kapustianyk, I. Polovinko, Yu. Korchak, S. Sveleba, R. Tchukvinskyi, S. Dacko, Z. Chapla., Phase Transitions and Dielectric Relaxation in $(N(C_2H_5)_4)_2MeCl_2Br_2$ (Me = Zn, Co) Solid Solutions, *Ferroelectrics,* V. 202, P. 149-156, 1997.

[41] V. Rudyk, I. Kityk, V. Kapustianyk, K. Ozga., Phase Transitions and Photoinduced Non-Linear Optics in TEA-$CoCl_2Br_2$ Nanocrystallites, *Ferroelectrics,* V. 330, No. 1, P. 19-24, 2006.

[42] Э. Ливер, Электронная спектроскопия неорганических соединений: Пер. с англ. В 2 т, т. 1, Москва: Мир, 491 с., 1987.

[43] W.A. Harrison. Electronic Structure and the Properties of Solids, Dover, 608 p., 1989.

[44] E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, and M. Jarrell, Correlated Electrons: From Models to Materials, *Modeling and Simulation*, V. 2, Forschungszentrum Julich, ISBN 978-3-89336-796-2, 2012.

[45] Д. Т. Свиридов, Оптические спекры ионов переходных металлов в кристалах., Москва: Наука, 267 с., 1976.

[46] Д. Шрайвер, П. Эткинс. Теория кристаллического поля // Неорганическая химия (Inorganic Chemistry). Москва: Мир, Т. 1, 679 с., 2004.

[47] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio: Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter, Berlin Heidelberg: Springer, 533 p., 2008.

[48] J. C. Donini, B. R. Hollebone, A. B. P. Lever, The Derivation and Application of Normalized Spherical Harmonic Hamiltonians, *Progress in Inorganic Chemistry*, V. 22, P. 225-261, 1977.

[49] D. Dunn, Urbach`s Rule in an Electron-Phonon Model, *Physical Review*, V. 174, P. 855-859, 1968.

[50] H. Sumi, A. Sumi, The Urbach-Martienssen Rule Revisited, *Journal of the Physical Society of Japan*, V. 56, P. 2211-2220, 1987.

[51] Э. А. Силинш, М. В. Курик, В. Чапек, Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: явления локализации и поляризации, Рига: Зинатне, 329 с., 1988.

[52] V. B. Kapustianik, Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge in the A_2BX_4 Type Compounds with Organic Cation, *Physica Status Solidi B*, V. 204, P. 877-887, 1997.

[53] В. Б. Капустянык, Оптические свойства протонного проводника $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4$, *Журнал прикладной спектроскопии*, Т. 65, № 3, С. 412-418, 1998.

[54] V. Kapustianyk, M. Partyka, V. Rudyk, M. Piasecki, MG. Brik, S. Tkaczyk, K. Ozga, K. Plucinski, S. Romanyshyn (Semak), I. Kityk, Spectroscopic Studies of the Size Effects in the Absorption Spectra of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CuCl_4$ Nanocrystals Incorporated into the PMMA Photopolymer Matrix, *Journal of Alloys and Compounds*, V. 493, P. 26-30, 2010.

[55] A. N. Morozovska, M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, Ferroelectricity Enhancement in Ferroelectric Nanotubes, *Phase Transition*, V. 80, P. 71-77, 2007.

[56] V. Kapustianyk, Ya. Shchur, I. Kityk, V. Rudyk, G. Lach, L. Laskowski,

S. Tkaczyk, J. Swiatek, V. Davydov, Resonance Dielectric Dispersion of TEA-$CoCl_2Br_2$ Nanocrystals Incorporated into the PMMA Matrix, *Journal of Physics: Condensed Matter,* V. 20, Artr. 365215 (7 p.), 2008.

[57] С. Романишин (Семак), В. Капустяник, В. Рудик, І. Кітик, Г. Лях, Л. Лясковський, Діелектричні властивості нанокристалів $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB) інкорпорованих у полімерну матрицю PMMA, *Тези доп. Всеукраїнської конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство, матеріали і технології (СММТ)"*, Київ, С. 210, 2008.

[58] V. Rudyk, V. Kapustianyk, M. Partyka, I. Kityk, S. Tkaczyk, M. Piasecki, M. Panasyuk, S. Romanyshyn (Semak), Interplay Between Ferroic Nanocrystals and Polymer Matrix in the Nano-composites, *Abstract of XV-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, June 7-10,* Szklarska Poreba, Poland, P. 26, 2009.

[59] П. А. Пичугин, О. А. Доценко, Мультиферроики – современные материалы для электронной техники, *Инноватика,* Т. 1, С. 104-108, 2011.

[60] А. П. Пятков, А. К. Звездин, Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики, *УФН,* Т. 182, № 6, С. 17 - 22., 2012.

[61] И. И. Макоед, Получение и физические свойства мультиферроиков: монография, Брест: БрГУ, С. 161-176, 2009.

[62] Патент на корисну модель № 136618 Україна, МПК H01F 1/00 H01F 1/42 C30B 15/04. Матеріал з керованими магнітоелектричними властивостями. Капустяник В. Б. (UA); Лобода Н. А. (UA) Еліяшевський Ю. І. (UA); Семак С. І. (UA); № u201902509 Заявл. 14.03.2019 р. Опубл. 27.08.2019, Власник ЛНУ імені Івана Франка.

[63] I.A. Stepanov, Exact Solutions of the One-Dimensional, Two-Dimensional, and Three-Dimensional Ising Models, *Nano Science and Nano Technology: An Indian Journal,* V. 6, No. 3, P. 118-122, 2012.

[64] V. Kapustianyk, M. Partyka, V. Rudyk, I. Kityk, M. Piasecki, M. Brik, S. Tkaczyk, K. Ozga, S. Romanyshyn (Semak), Spectroscopic Studies of the Size Effects in the Absorption Spectra of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CuCl_4$, Nanocrystals Incorporated into the Photopolymer Matrix, *Trends in Applied Spectroscopy,* V. 7, p. 39-46, 2009.

[65] S. Gross, D. Camozzo, V. Di Noto, PMMA: A Key Macromolecular Component for Dielectric Low-*k* Hybrid Inorganic-Organic Polymer Films, *European Polymer Journal.,* V. 43, P. 673-696, 2007.

[66] I. Kityk, M. Makowska-Janusik, E. Gondek, Optical Poling of Oligoether

Acrylate Photopolymers Doped by Stilbene-Benzoate Derivative Chromophores, *Journal of Physics: Condensed Matter*, V. 16, P. 231-239, 2004.

[67] Ю. И. Уханов, Оптические свойства полупроводников. Москва: Наука, 336 с., 1977.

[68] M. S. A., Magnetic Field Measurement [Електронний ресурс]. – Режим доступу: Macintyre. Magnetic Field Measurement. Copyright 2000 CRC Press LLC., [Online]. Available: http://www.engnetbase.com.

[69] Andrzej Oleś, Metody doświadczalne fizyki ciała stałego, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 506 p., 1998.

[70] A. Altomare, G. Campi, C. Cuocci, L. Eriksson, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, and P.-E. Werner, Advances in Powder Diffraction Pattern Indexing: N-TREOR09, *Journal of Applied Crystallography*, V. 42, P. 768-775, 2009.

[71] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, and A. Falcicchio, EXPO-2013: a Kit of Tools for Phasing Crystal Structures from Powder Data, *Journal of Applied Crystallography*, V. 46, P. 1231-1235, 2013.

[72] S. Semak, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyi, V. Rudyk, S. Dacko, Z. Czapla, Influence of Isomorphous Substitution of Metals on the Phase Transitions and Dielectric Properties of DMAMeS (Me=Al, Ga, Cr) Ferroelectrics, *Abstracts of 2-nd Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (UPL MFP-2)*, Lviv, Ukraine, P. 84, 2012.

[73] S. Semak, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyi, V. Rudyk, S. Dacko, Z. Czapla, Dielectric Properties of DMAMeS Ferroelectric Crystals Doped by Chromium, *Abstracts of III International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS–LTP–2012)*, Kharkiv, Ukraine, P. P20, 2012.

[74] V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, S. Dacko, V. Rudyk, S. Sereda, N. Ostapenko, Influence of Isomorphous Substitution of Metal Ion on the Low Frequency Dielectric Dispersion in $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ ferroelectrics, *Phase Transitions*, V. 90, P. 175-188, 2016.

[75] С. Семак, В. Капустяник, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, А. Васьків, С. Дацко, З. Чапля, Вплив домішки хрому на сегнетоелектричний фазовий перехід і діелектричні властивості кристалічних фероїків DMAMeS (Me=Al, Ga), *Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика*, Львів, С. D30, 2012.

[76] V. Kapustianyk, Z. Czapla, S. Dacko, V. Rudyk, N. Ostapenko, Comparative Study of Ferroelectric Properties of $DMAMe_{1-x}Cr_xS$ (Me=Al, Ga) Crystals, *Ferroelectrics,* V. 510, P. 80-86, 2017.

[77] Z. Czapla, R. Tchukvinskyi, Dielectric Dispersion Studies in $(CH_3)_2NH_2Ga(SO_4)_2\times6H_2O$ (DMAGaS) Crystal, *Acta Physica Polonica A,* V. 93, No. 3, P. 527-530, 1998.

[78] Ю. М. Поплавко, Физика диэлектриков, Киев: Высшая школа, 401 с., 1980.

[79] R. Sobiestianskas, J. Grigas, E. F. Andreev, and V. M. Varikash, Dielectric Dispersion in Ferroelectric $(CH_3)_2NH_2Ga(SO_4)_2\times7H_2O$ Crystal, *Phase Transitions,* V. 40, P. 85-94, 1992.

[80] С. Семак, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський, С. Середа, Діелектрична дисперсія кристалів $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ в околі сегнетоелектричного фазового переходу, *Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика"*, Львів, С. 7, 2018.

[81] M. Fally, P. Kubinec, A. Fuith, H. Warhanek, C. Filipi, A Dielectric Study of the Domain Freezing in KD_2AsO_4, *Journal of Physics: Condensed Matter,* V. 7, P. 2195-2204, 1995.

[82] K. Kuramoto, Dielectric Dispersion Accompanied with the Domain Freezing in KH_2PO_4 Single Crystal, *Journal of the Physical Society of Japan,* V. 56, P. 1859-1867, 1987.

[83] E. Courtens, Vogel-Fulcher Scaling of the Susceptibility in a Mixed-Crystal Proton Glass, *Physical Review Letters,* V. 52, P. 69-72, 1984.

[84] V. Rudyk, V. B. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, S. Semak, S. Dacko, B. Kundys, I. Hirnyk, Z. Czapla, S. Sereda, Dielectric Dispersion and Magnetic Properties of DMAAS Ferroic Crystal Doped by Cr^{3+}, *Abstacts Book of XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*, Czestochowa, Poland, P. 45, 2013.

[85] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, Multiferroic and Magnetoelectric Materials, *Nature,* V. 442, No. 17, P. 759-765, 2006.

[86] H. Schmid, Introduction to the Proceedings of the 2-nd International Conference on Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals *MEIPIC-2, Ferroelectrics,* V. 161, P. 1-28, 1994.

[87] M. E. Lines, A. M. Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford: Clarendon Press., 680 p., 1977.

[88] T. Lottermoser, Magnetic Phase Control by an Electric Field, *Nature,* V. 430, P. 541-544, 2004.

[89] S. L. Hou, N. Bloembergen, Paramagnetoelectric Effects in $NiSO_4 \times 6H_2O$, *Physical Review,* V. A1218, P. 136-138, 1965.

[90] B. K. Ponomarev, S. A. Ivanov, B. S. Red'kin, V. N. Kurlov, Magnetoelectrical Effect in Paramagnetic Rare-Earth Molybdates, *Physica,* V. B177, P. 316-317, 1992.

[91] 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, Magnetoelectric Coupling in the Paramagnetic State of a Metal-Organic Framework, *Scientific Reports,* V. 3, Art. 2024 (5 p.), 2013.

[92] G. Völkel, Local Order-Disorder Behaviour in Cr^{3+}-Doped Dimethylammonium Aluminium Sulphate Hexahydrate (DMAAS) Studied by Electron Paramagnetic Resonance, *Journal of Physics: Condensed Matter,* V. 12, No. 21, P. 12-17, 2000.

[93] С. Семак, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський, Природа магнітоелектричної взаємодії у кристалах $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2 \times 6H_2O$, *Тези доповідей школи-конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології" (СМФХТ – 2019)*, Ужгород, С. 114, 2019.

[94] United States Patent US009299485B1, Int. Cl. G11C 11/00, H01F 1/03, G11C 11/16, C23C 14/18. Micro and Nanoscale Magnetoelectric Multiferroic Lead Iron Tantakate – Lead Zirconate Titanate, 2016.

[95] J. C. Slater, Theory of the Transition in KH_2PO_4, *Journal of Chemical Physics,* V. 9, p. 16-33, 1941.

[96] S. R. Gough, J. A. Ripmeester, N. S. Dalal, and A. H. Reddoch, Thermal Hysteresis at the Low Temperature Phase Transition of Ammonium Dihydrogen Phosphate, Ammonium Dihydrogen Arsenate, Their Deuterated Analogs, and of Potassium Dihydrogen Phosphate and the Effect of Chromium Impurity Ions on the Transition Temperature, *Journal of Physical Chemistry,* V. 83 , No. 6, P. 664-669, 1979.

[97] R. Ramesh, Emerging Routes to Multiferroics, *Nature (London),* V. 461, P. 1218–1219, 2009.

[98] J. Prashant, R. Vasanth, J. Clark Ronald, Hai Dong Zhou, H. Toby Brian, S. Dalal Naresh, W. Kroto Harold and K. Cheetham Anthony, Multiferroic Behavior Associated with an Order−Disorder Hydrogen Bonding Transition in Metal−Organic Frameworks (MOFs) with the Perovskite ABX_3 Architecture.

Journal of the American Chemical Society, V. 131 , No. 38, P. 13625-13627, 2009.

[99] M. Bibes and A. Barthélémy, Towards a Magnetoelectric Memory, *Nature Materials,* V. 7, P. 425-426, 2008.

[100] B. Kundys, A. Lappas, M.Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, S. Semak, Ch. Simon, A. Bakaimi, Hydrogen Bond Ordering Mediated Multiferroicity in Hybrid Organic-Inorganic Perovskites, *Abstracts of 505-th Wilhelm and Else Heraues Seminar: New Routes to Single Phase Multiferroics*, Bad Honnef, Germany, P. 51, 2012.

[101] L. J. De Jongh W. D. Van Amstel A. R. Miedema, Magnetic Measurements on $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$: Ferromagnetic Layers Coupled by a Very Weak Antiferromagnetic Interaction, *Physica,* V. 58, No. 2, P. 277-304, 1972.

[102] F. P. Missell, A. Paduan-Filho, Pressure Dependence of the Ordering Temperature of the Quasi Two-Dimensional Ferromagnet $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$, *Solid State Communications,* V. 34, No. 7, P. 527-530, 1980.

[103] K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, Y. Murakami, T. Shobu, H. Ohsumi, N. Ikeda, and Y. Ohishi, Structural Properties and Phase Transition of Hole-Orbital-Ordered $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Studied by Resonant and Non-Resonant X-Ray Scatterings Under High Pressure, *Physical Review B,* V. 72, Art. 014123 (10 p.), 2005.

[104] V. Kapustianyk, B. Kundys, M. Viret, V. Rudyk, S. Semak, Ch. Simon, Multiferroicity in the Layered $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Crystal and Related Compounds, *Abstracts of XVI-th International Seminar on Physycs and Chemistry of Solids (ISPCS'10), June 6-9*, Lviv, Ukraine, P. 37, 2010.

[105] V. Kapustianik, Yu. Korchak, S. Sveleba, R. Tchukvinskyi, Investigations of High Temperature Phase Transitions in $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Crystals, *Acta Physica Polonica A,* V. 95, P. 351-357, 1999.

[106] M. J. Tello, J. L. Mañes, J. Fernandez, M. A. Arriandiaga, and J.M. Perez-Mato, Physical Properties and Phenomenological Theory Around the Successive High-Temperature Phase Transitions of $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$, *Journal of Physics C: Solid State Physics,* V. 14, No. 6, P. 805-816, 1981.

[107] R. Kind, Structural Phase Transitions in Perovskite Layer Structures, *Ferroelectrics,* V. 24, P. 81-88, 1980.

[108] G. Chapuis, R. Kind, H. Arend, X-Ray Study of Structural Phase Transitions in the Perovskite-Type Layer Compound $(CH_3NH_3)_2CdCl_4$, *Physica Status Solidi A,* V. 36, P. 285-295, 1976.

[109] W. Depmeier, J. Felsche, G. Wildermuth, Phases and Phase Transitions of Compounds $(CnH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$ with *n* = 1, 2, 3, *Journal of Solid State Chemistry,* V. 21, No. 1, P. 57-65, 1977.

[110] V. Kapustianik, Yu. Korchak, I. Polovinko, R. Tchukvinskyi, Z. Czapla, and S. Dacko, Electron–Phonon Interaction and Phase Transitions in $[C_2H_5NH_3]_2CuCl_4$ Crystals, *Physica Status Solidi A,* V. 207, P. 95-101, 1998.

[111] B. Mitzi, Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials, *Progress in Inorganic Chemistry,* V. 48, P. 1-121, 1999.

[112] V. Kapustianyk, B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Rudyk, S. Semak, Ch. Simon, I. Bakaimi, New Class of the Multiferroic Compounds, *Abstracts of the XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids*, Lviv, Ukraine, P. 23, 2012.

[113] N. Izumi, Dielectric Properties of $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_{4-n}Br_n$ Type Crystals, *Bulletin of the Faculty of Education. Kanazawa University*, V. 40, P. 91-94, 1990.

[114] K. Aizu, Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals, *Physical review B,* V. 2, P. 754-772, 1970.

[115] Патент на корисну модель № 124018 Україна, МПК H04R 17/00, H04R 17/10, G01N 29/12. 1. Високочастотний п'єзоелектричний перетворювач гігагерцового діапазону. Капустяник В. Б. (UA); Еліяшевський Ю. І. (UA); Семак С. І. (UA); Кітик І. В. (PL). № u201711211 Заявл. 16.11.2017 р. Опубл. 12.03.2018, Бюл. №5. Власник ЛНУ імені Івана Франка.

[116] В. М. Шарапов, И. Г. Минаев, Ю. Ю. Бондаренко, и др., Пьезоэлектрические преобразователи: Справочное пособие, Черкассы: ЧГТУ, 435 с., 2004.

[117] S. I. Semak, V. B. Kapustianyk, Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystal in the Region of Phase Transitions, *Abstracts of IX International Conference for Professionals and Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICPYS LTP-2018) with international participation*, Kharkiv, Ukraine, P. 97, 2018.

[118] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, Avogadro: an Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform, *J. Cheminformatics,* V. 4, P. 17, 2012.

[119] O. G. Vlokh, M. I. Bublik, I. I. Polovinko, O. M. Olkhova, S. A. Sveleba, T. M. Sosnovskiy, Optical Properties of New $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CuCl_4$ and $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CoCl_4$ Ferroelastic Crystals, *Technical Physics Letters,* V. 16,

No. 15, P. 23-25, 1990.

[120] V. B. Kapustianyk, P. K. Yonak, and V. P. Rudyk, Temperature Evolution of the Intra-Ion Absorption Spectra of Cobalt in $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4$ Crystals, *Journal of Applied Spectroscopy*, V. 82, No. 4, P. 591-597, 2015.

[121] V. B. Kapustianyk, Manifestations of Incommensurate Modulation in the Spectral Properties of A_2MeCl_4 Type Crystals, *Physica Status Solidi B*, V. 207, P. 509-520, 1997.

[122] С. Семак, В. Капустяник, Температурна еволюція спектрів поглинання кристалів TEACCB-2 в околі фазових переходів, *Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика"*, Львів, С. B.10, 2019.

[123] S. Semak, V. Kapustianyk, Structure and Optical Absorption Spectrum of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystal in the Region of Phase Transition, *Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics*, Uzhhorod, Ukraine, P. 77, 2018.

[124] С. Більченко, В. Капустяник, С. Семак, Температурна еволюція оптичного краю поглинання кристала $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$, *Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика"*, Львів, С. 1, 2018.

[125] V. Kapustianik, Yu. Korchak, V. Bazhan, Temperature Evolution of The Optical Absorption Edge in $(NH_3C_2H_5)_2CuCl_4$ Crystals, *Physica Status Solidi B*, V. 218, P. 583-590, 2000.

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

Перелік публікацій за темою дисертації

1. Kundys B. Multiferroicity and Hydrogen-bond Ordering in $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Featuring Dominant Ferromagnetic Interactions / B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, **S. Semak**, Ch. Simon, I. Bakaimi // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 81. – Art. 224434. – 6p. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.224434
2. Kapustianyk V. Phase Transition and Fundamental Ferroelectric Dispersion in $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ Crystals / V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, S. Dacko, O. Czupinski, V. Rudyk, R. Serkiz, S Sereda, **S. Semak**. // *Acta Phys. Polonica A* **–** 2015. – V. 127, No 3 – P. 791-794 DOI: https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.791
3. Kapustianyk V. Phase Transitions and Temperature Changes of the Optical Absorption Edge in $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Layered Crystal // V. Kapustianyk, **S. Semak**, P. Demchenko, I. Girnyk, Yu Eliyashevskyy // *Phase Transitions*. – 2018. – V. 91, No. 7 – P. 715-723 DOI: https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1473578
4. Kapustianyk V. Temperature Evolution of the Intra-ion Absorption Spectra of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystals in the Region of Their Phase Transitions / V. Kapustianyk, **S. Semak**, M. Panasyuk, M. Rudko, V. Rudyk // *Phase Transitions*. – 2019 – V. 92, No. 4 – P. 396-405 DOI: https://doi.org/10.1080/01411594.2019.1591407
5. Kapustianyk V. The Effect of Metal Ion Substitution on the Dielectric Dispersion in $NH_2(CH_3)_2Ga_{1-x}Cr_x(SO_4)_2{\times}6H_2O$ Crystals / V. Kapustianyk, **S. Semak**, Yu. Eliyashevskyy, S. Sereda // *Journ. of Phys. Stud.* – 2019. – V. 23, No. 3. – Art. 3706. – 8 p. DOI: https://doi.org/10.30970/jps.23.3706

6. Kapustianyk V. Impact of Phase Transitions on Temperature Evolution of Absorption Spectra and Electron–Phonon Interactions in $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ Crystals / V. B. Kapustianyk, **S. I. Semak**, S. B. Bilchenko, Yu. I. Eliyashevskyy, Yu. V. Chorniy, P. Yu. Demchenko // Journal of Applied Spectroscopy. – 2019 – V. 86, No. 4 – P. 590-596. DOI: https://doi.org/10.1007/s10812-019-00864-8
7. Kapustianyk V. On the Magnetoelectric Effect in Paramagnetic $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ Crystals / V. Kapustianyk, N. Loboda, Yu. Eliyashevskyy, **S. Semak** // *Low Temperarure Physics*. – 2019. – V. 45, No. 8 – P. 1045-1052 DOI: https://doi.org/10.1063/1.5116538
8. Kapustianyk V. Magnetodielectric Effect in a New Multiferroic Crystals of Tetraethylammonium Tetrahalogenocobaltate / V. Kapustianyk, **S. Semak**, P. Yonak, B. Kundys, Yu. Chornii // Proceedings of XI-th International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019), September 16 - 18, 2019. Lviv, Ukraine, P. 268-271. DOI: https://doi.org/10.1109/ELIT.2019.8892340
9. Патент на корисну модель № 124018 Україна, МПК H04R 17/00, H04R 17/10, G01N 29/12. 1. Високочастотний п'єзоелектричний перетворювач гігагерцового діапазону. Капустяник В. Б. (UA); Еліяшевський Ю. І. (UA); **Семак С. І.** (UA); Кітик І. В. (PL). № u201711211 Заявл. 16.11.2017 р. Опубл. 12.03.2018, Бюл. №5. Власник ЛНУ імені Івана Франка.
10. Патент на корисну модель № 136618 Україна, МПК H01F 1/00 H01F 1/42 C30B 15/04. Матеріал з керованими магнітоелектричними властивостями. Капустяник В. Б. (UA); Лобода Н. А. (UA) Еліяшевський Ю. І. (UA); **Семак С. І.** (UA); № u201902509 Заявл. 14.03.2019 р. Опубл. 27.08.2019, Бюл. №16. Власник ЛНУ імені Івана Франка.
11. **С. Романишин (Семак)**, В. Капустяник, В. Рудик, І. Кітик, Г. Лях, Л. Лясковський. Діелектричні властивості нанокристалів $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB) інкорпорованих у полімерну матрицю PMMA // Тези доп. Всеукраїнської конференції молодих вчених “Сучасне

матеріалознавство: матеріали та технології” СММТ-2008. – Київ, Україна, 2008. – С. 210.

12. V. Rudyk, V. Kapustianyk, M. Partyka, I. Kityk, S. Tkaczyk, M. Piasecki, M. Panasyuk, **S. Romanyshyn (Semak).** Interplay Between Ferroic Nanocrystals and Polymer Matrix in the Nano-composites // Abstract of XV-th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Szklarska Poreba, Poland, 2009. – P. 26.
13. **S. Romanyshyn (Semak)**, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, M. Panasyuk. Analysis of Low Temperature Phase Transition and Mechanisms of Energy Transfer in DMAGS:Cr^{3+} Crystals by Luminescence Spectroscopy Method // Тези доп. конференції молодих вчених “Фізика низьких температур”. – Харків, Україна, 2009. – С. 68
14. V. Kapustianyk, B. Kundys, M. Viret, V. Rudyk, **S. Semak,** Ch. Simon. Multiferroicity in the Layered $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ Crystal and Related Compounds // Abstracts of XVI-th International Seminar on Physycs and Chemistry of Solids (ISPCS’10). – Lviv, Ukraine, 2010. – P. 37.
15. **С. Семак**, В. Капустяник, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, А. Васьків, С. Дацко, З. Чапля. Вплив домішки хрому на сегнетоелектричний фазовий перехід і діелектричні властивості кристалічних фероїків DMAMeS (Me=Al, Ga) // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2012. – С. D30.
16. **S. Semak,** V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyi, V. Rudyk, S. Dacko, Z. Czapla. Dielectric Properties of DMAMeS Ferroelectric Crystals Doped by Chromium // Abstracts of III International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2012). – Kharkiv, Ukraine, 2012. – P. P20.
17. **S. Semak**, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyi, V. Rudyk, S. Dacko, Z. Czapla. Influence of Isomorphous Substitution of Metals on the Phase Transitions and Dielectric Properties of DMAMeS (Me=Al, Ga, Cr) Ferroelectrics // Abstracts of

2nd Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (UPL MFP-2). – Lviv, Ukraine, 2012. – P. 84.

18. V. Kapustianyk, B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Rudyk, **S. Semak**, Ch. Simon, I. Bakaimi. New Class of the Multiferroic Compounds // Abstracts of the XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, Ukraine, 2012. – P. 23.
19. B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, **S. Semak**, Ch. Simon, A. Bakaimi. Hydrogen Bond Ordering Mediated Multiferroicity in Hybrid Organic-Inorganic Perovskites // Abstracts of 505-th Wilhelm and Else Heraues Seminar: New Routes to Single Phase Multiferroics. – Bad Honnef, Germany, 2012. – P. 51.
20. V. Rudyk, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, **S. Semak**, S. Dacko, B. Kundys, I. Hirnyk, Z. Czapla, S. Sereda. Dielectric Dispersion and Magnetic Properties of DMAAS Ferroic Crystal Doped by Cr^{3+} // Abstacts Book of XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Czestochowa, Poland, 2013. – P. 45.
21. С. Більченко, В. Капустяник, **С. Семак.** Температурна еволюція оптичного краю поглинання кристала $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2018. – С. 1.
22. **С. Семак**, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський, С. Середа. Діелектрична дисперсія кристалів $DMAGa_{0,935}Cr_{0,065}S$ в околі сегнетоелектричного фазового переходу // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2018. – С. 7.
23. **S. I. Semak**, V. B. Kapustianyk. Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystal in the Region of Phase Transitions // Abstracts of IX International Conference for Professionals and

Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS LTP-2018) with International Participation. – Kharkiv, Ukraine, 2018. – P. 97.

24. **S. Semak**, V. Kapustianyk. Structure and Optical Absorption Spectrum of $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CoCl_4$ Crystal in the Region of Phase Transition // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics. – Uzhhorod, Ukraine, 2018. – P. 77.
25. **С. Семак**, В. Капустяник. Температурна еволюція спектрів поглинання кристалів TEACCB-2 в околі фазових переходів // Тези доповідей Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2019. – С. В.10.
26. **С. Семак**, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський. Природа магнітоелектричної взаємодії у кристалах $NH_2(CH_3)_2Al_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ // Тези доповідей школи-конференції молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології” (СМФХТ – 2019). – Ужгород, Україна, 2019. – С. 114.

Відомості про представлення результатів дисертації на конференціях особисто здобувачем

Усні доповіді:

- Конференція молодих вчених “Фізика низьких температур”. – Харків, Україна, 2009;
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2012;
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2018;
- IX International Conference for Professionals and Young Scientists “Low Temperature Physics” (ICPYS LTP-2018) with International Participation. – Kharkiv, Ukraine, 2018;
- Школа-конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології” (СМФХТ – 2019). – Ужгород, Україна, 2019;
- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2019.

Стендові доповіді:

- Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” СММТ-2008. – Київ, Україна, 2008;
- V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics. – Uzhhorod, Ukraine, 2018;
- XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019). – Lviv, Ukraine, 2019.