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

#### Йонак Павло Казимирович

УДК 535.34; 537.62; 538.91; 538.958; 543.424;548.314

#### **ДИСЕРТАЦІЯ**

# Модифікація структури та оптико-фізичних властивостей кристалів з метал-галогенними комплексами шляхом катіон-аніонного заміщення

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

\_\_\_\_\_П. К. Йонак

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

ЛЬВІВ 2019

#### АНОТАЦІЯ

*Йонак П.К.* Модифікація структури та оптико-фізичних властивостей кристалів з метал-галогенними комплексами шляхом катіон-аніонного заміщення – кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 «фізика напівпровідників і діелектриків» (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2019.

Робота присвячена дослідженню впливу ізоморфного заміщення органічних катіонів та неорганічних аніонів на структуру, електрофізичні, магнітні та оптико-спектральні властивості кристалів, що містять комплекси іонів перехідних металів, та розробці програмного забезпечення для інтерпретації їхніх спектрів оптичного поглинання.

 $Cu^{2+}$ Встановлено. наявність сполуці **IPACCC** іонів шо В супроводжується зміщенням температур фазових переходів. Структура [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>:Cu (IPACCC) є близькою до структури «вихідного» кристала [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub> (IPACC) без домішки міді. При цьому аніонний комплекс володіє такою ж симетрією і складається з трьох «металгалогенних» октаедрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів. У проміжній фазі II  $(T_1-T_2)$  октаедр I характеризується мінімальним тетрагональним спотворенням, а октаедрам II притаманне збільшення усіх метал-галогенних відстаней порівняно з іншими фазами. Отримані значення метал-галогенних відстаней корелюють з рентгеноструктурними даними. Вони в середньому більші на 1-5 % порівняно з «вихідним» кристалом. Причиною таких відмінностей є статистичне заміщення іонів кадмію у вихідних кристалах іонами міді у досліджуваних твердих розчинах.

Виявлено стрибкоподібну аномалію приросту оптичного двозаломлення у кристалах IPACCC, характерну для фазового переходу

першого роду, при  $T_1 = 358$  К та другу аномалію – при  $T_2 = 293$  К. Аналіз, проведений на основі феноменологічної теорії Ландау, засвідчив, що при  $T_2 = 293$  К спостерігається фазовий перехід першого роду, близький до переходів другого роду.

За допомогою досліджень, проведених методом атомно-силової мікроскопії (ACM), виявлено існування сегнетоеластоелектричної фази у кристалах IPACCC і вперше візуалізована доменна структура, притаманна такій фазі.

В результаті досліджень діелектричних властивостей кристалів  $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$  (ТЕАССВ) виявлено аномалію діелектричної проникності при  $T_c$ =258 K, характерну для власного сегнетоелектричного фазового переходу; при цьому діелектрична дисперсія у твердих розчинах ТЕАССВ насамперед пов'язана з впорядкуванням здеформованих метал-галогенних тетраедрів. Виявлено, що кристалам ТЕАССВ притаманне існування ферімагнітного впорядкування нижче від  $T_{c1}$ =8 K.

Продемонстровано, що для спектрів поглинання кристала ІРАССС, отриманих при кімнатній температурі для різних поляризацій падаючого світла, характерний чіткий плеохроїзм, зумовлений спотворенням координаційного оточення іона Cu<sup>2+</sup>. При нижчих енергіях спостерігають широкі інтенсивні смуги, пов'язані з внутрішньоіонними переходами в Cu<sup>2+</sup>у полі низької симетрії.

Було розроблене програмне забезпечення, що дає змогу на основі оптико-спектральних даних аналізувати низку важливих фізико-хімічних параметрів кристалів з комплексами іонів перехідних металів з довільною електронною конфігурацією зовнішньої оболонки при симетріях кристалічного поля  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{2v}$ .

Проведені дослідження виявили істотний вплив легування іонами Cu<sup>2+</sup> на електрон-фононну взаємодію (ЕФВ) і температурну еволюцію краю оптичного поглинання у кристалах IPACC. Завдяки цій взаємодії у фазах II та III кристалів IPACC і IPACCC низькоенергетичний «хвіст» краю власного

поглинання і смуги перенесення заряду (для IPACCC) описується емпіричним правилом Урбаха. Єдиним виключенням є фаза II у кристалі IPACCC для поляризації світла вздовж осі a, де не спостерігалась точка перетину для прямих  $ln(\alpha) = f(E)$ . Така поведінка може бути пов'язана з перекриванням краю власного поглинання та смуги перенесення заряду.

Виявлено що параметри, розраховані на основі аналізу емпіричного правила Урбаха, виявляють аномалії в точці ФП  $T_2$ , які є більш виражені для ІРАССС, ніж для ІРАСС, що свідчить про істотніші зміни ЕФВ для кристалів, легованих міддю. Показано, що низькоенергетичний край смуги перенесення заряду сформований з участю внутрішніх коливань металгалогенного комплексу. Водночас, край власного поглинання в кристалах ІРАСС и ІРАССС формується або внутрішніми коливаннями металгалогенного комплексу або скелетними чи трансляційними коливаннями органічного комплексу ІРА.

Продемонстровано, що часткове заміщення іонів кадмію іонами міді супроводжується помітним зростанням сили ЕФВ, яка є обернено пропорційною до константи  $\sigma_0$ . На основі розрахованих значень  $\sigma_0$  край власного поглинання можна пов'язати з переходами  $Cl3p \rightarrow Cd5s$ .

Результати, отримані на основі аналізу температурної еволюції абсорбційних спектрів кристалів типу  $A_2CoX_4$  з використанням теорії кристалічного поля та моделі нормованих сферичних гармонік, засвідчили що комплексам іонів  $Co^{2+}$  у кристалах (NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> (DMACC) притаманна симетрія  $D_{2d}$ , яка є результатом деформації тетраедричного поля.

Встановлено, що величини параметрів кристалічного поля та параметрів Рака істотно залежать від ізоморфного катіонного заміщення, а саме збільшення молекулярної маси органічного катіона при ізоморфному заміщенні в кристалах групи A<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> супроводжується зменшенням величини КрП.

Ключові слова: мультифероїк, перехідний метал, перенесення заряду, оптична спектроскопія, кристалічне поле, електрон-фононна взаємодія, правило Урбаха, домени, діелектрик, поляризація.

#### ABSTRACT

*Yonak P. K.* Modification of structure and optical-physical properties of crystals with metal-halogen complexes by substitution of cations and anions – Manuscript copyright.

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

The work is devoted to study of influence of the isomorphous substitution of organic cations and inorganic anions on the structure, electrophysical, magnetic and optical-spectral properties of crystals with transition metal ions complexes and elaboration of the program package for interpretation of their absorption spectra.

It was found that the structure of  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ :Cu (IPACCC) is close to the structure of the initial  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$  (IPACC) crystal without copper adding. The anionic complex was found to possess a similar symmetry and consists of the three metal-halogen octahedra with different orientation of their axes relatively to the main crystallographic directions. As it follows from the analysis of the crystal field spectra, the intermediate phase II ( $T_2$ - $T_3$ ) is characterised by a less pronounced tetragonal distortion of the metal-halogen octahedra of type I, whereas the octahedra of type II are characterised by increasing of all metal-halogen distances in comparison with other phases. The values of the metal-ligand distances, obtained in our calculations, were found to be 1-5 % higher in comparison with the X-ray diffraction data for initial IPACC crystal. The reason for this difference consists in the statistical substitution of cadmium ions with copper in the investigated crystals.

On the basis of the performed investigations of the optical birefringence temperature increments at heating we detected the jump-like anomaly characteristic of the first order phase transitions in IPACCC crystals at  $T_1 = 358$  K and the second anomaly at  $T_2=293$  K. On the basis of the Landau theory analysis the phase transition at  $T_2=293$  K was related to the first order close to the second

order one. Using the atomic force microscopy existence of the ferroelastoelectric phase in these crystals was revealed and the corresponding domain structure was visualized for the first time.

performed investigations On the basis of the dielectric of  $[N(C_2H_5)_4]_2$ CoClBr<sub>3</sub> (TEACCB) crystals the anomaly of dielectric permittivity characteristic of the proper ferroelectric phase transition was observed at  $T_{c=}$ 258 K. The dielectric dispersion observed in TEACCB solid solution first of all is connected with ordering of the distorted metal-halogen complexes. It has been found that TEACCB crystals are characterized by magnetic ordering below 8 K coexisting with the spontaneous polarization. This allows to relate these crystals to the multiferroics.

It was shown that the absorption spectra of IPACCC crystal obtained at room temperature for different polarizations of incident light are characterized by clear pleochroism of the absorption edge caused by distortion of  $Cu^{2+}$  ion coordination. At lower energies the broad intense bands, connected with the internal transitions in  $Cu^{2+}$  ion, in the field of low symmetry were observed.

There was elaborated the program package, which allows to analyze on the basis of the optical spectroscopy data the important physical and chemical parameters of the crystals with transition metal ions complexes and various electronic configuration of the valence shell at the crystalline field symmetries  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{2v}$ .

Performed spectral investigations ascertained a noticeable influence of the doping with Cu<sup>2+</sup> ions on the electron-phonon interaction (EPI) and respectively on the temperature evolution of the optical absorption edge of IPACC crystals. Due to this interaction, for the phases II and III of both IPACC and IPACCC crystals the low energy tails of the edge bands are described by the empirical Urbach's rule. The only exception concerns the phase II in IPACCC for the light polarised along *a* axis, when  $\ln \alpha = f(E)$  lines were found do not cross in a single point. Such a behaviour is explained by overlapping of the mentioned absorption edge with the charge transfer (CT) bands.

It has been found that parameters of Urbach's rule show anomalous behaviour at the phase transition point  $T_2$ . The anomalies are much more pronounced for IPACCC than in the case of IPACC crystal that implies more considerable corresponding change of EPI character for the crystals doped with copper. It has been also found that the low energy tail of the CT band in IPACCC is formed with participation of the internal vibrations of the metal-halogen complex. On the other hand, the low energy tail of the fundamental edge for both crystals is formed with participation of the internal vibrations of the metal-halogen complex or skeletal (or translational) vibration of IPA complex. It was also shown that partial metal ion substitution is followed by increasing of the EPI strength that is inversely proportional to  $\sigma_0$  constant. On the basis of the calculated values of  $\sigma_0$ the fundamental edge band for both IPACC and IPACCC crystals would be related to *Cl3p*  $\rightarrow$  *Cd5s* transitions.

The data obtained on the basis of analysis of the optical absorption spectra of  $A_2CoX_4$  type crystals using the crystal field theory and the normalized spherical harmonics model testify that  $Co^{2+}$  ions complexes in  $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4$  (DMACC) crystals are characterized by  $D_{2d}$  symmetry as a result of the tetrahedral field distortion.

It has been found that the Racah's and crystal field parameters considerably depend on the isomorphous cation substitution. Indeed, increasing of the organic cation mass in  $A_2CoCl_4$  crystals is followed by diminishing of the crystal field.

**Keywords:** multiferroic, transition metal, charge transfer, optical spectroscopy, crystal field, electron-phonon interaction, Urbach's rule, domains, dielectrics, polarization.

#### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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 // Phys. Status Solidi B. – 2015. – V. 252, No 8. – P.1778-1782.

2. V. Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak. Temperature evolution of the intra-ion absorption spectra of cobalt in  $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4$  Crystals // Journal of Applied Spectroscopy. – 2015. – V. 82, Issue 4. – P. 591-597.

3. V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, D. Podsiadła, Yu. Eliyashevskyy, A. Kozdraś, P. Demchenko, R. Serkiz. Manifestation of phase transitions in the crystal field spectra of  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ :Cu crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – V. 121. – P. 210-218.

4. V. Kapustianyk, Z. Czapla, V. Rudyk, Yu. Eliyashevskyy, P. Yonak, and S. Sveleba. Domain structure and birefringent properties of  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ :Cu crystals in the region of their phase transitions // Ferroelectrics. – 2019. – V. 540, Issue 1. – P. 212-221.

5. V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, R. Cach. Influence of partial metal ion substitution on the temperature evolution of the optical absorption edge in  $((CH_3)_2CHNH_3)_4Cd_3Cl_{10}$ :Cu crystals // Acta Physica Polonica A. – 2019. – V.136, No 1. – P. 208-213.

6. P. Yonak. Crystal Field Software // github.com – https://github.com/pavloyonak/crystalfield.git.

Йонак. В. 7. П. Капустяник, Ю. Еліяшевський, Б. Турко. Діелектричні дослідження тонких плівок ZnO // Тези доп. на міжнародній конференції студентів i науковців молодих теоретичної 3 та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, 18-20 травня 2011 року, Львів, Україна. – С. А.8.

8. П. Йонак, В. Капустяник, Х. Біловус, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, Z. Czapla. Прояв модіфікації метал-галогенного комплексу в абсорбційних спектрах кристалів ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>CuCl<sub>10</sub> // Тези доп. на міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014, 15-17 травня 2014 року, Львів, Україна. – С. 62.

9. V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, I. Kityk, S.Tkaczyk. Size effects in the thermochromic single crystals and nanocomposites // Abstracts of Internetional Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2014), 23-30 August 2014, Yaremche-Lviv, Ukraine. – P.183.

10. П. Йонак, В. Капустяник, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, Z. Czapla. Температурна еволюція абсорбційних спектрів кристалів ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>CuCl<sub>10</sub> в області фазових переходів // Тези доп. на V семінарі «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем», 26-27 жовтня 2015 року, Ужгород, Україна. – С.14.

11. V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, D. Podsiadła, Yu. Eliyashevskyy, A. Kozdraś, P. Demchenko, R. Serkiz. Manifestation of phase transitions in the crystal field spectra of [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>:Cu crystals // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine. – P. 53.

## **3MICT**

ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТ	[
ДОСЛІДЖУВАНИХ ФЕРОЇКІВ З АЛКІЛАМІН-КАТІОНОМ	22
1.1. Фізичні властивості, послідовності фаз і особливості структури	I
досліджуваних кристалів	22
1.1.1 Кристали з кадмій-галогенними комплексами	22
1.1.2 Кристали групи A <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub> з алкіламін-катіоном	. 23
1.1.3 Вплив ізоморфного заміщення галогена на послідовність фаз	/
кристалах типу TEA-CoCl <sub>4-x</sub> Br <sub>x</sub>	26
1.2. Абсорбційна спектроскопія кристалів з комплексами іоні	3
перехідних металів	31
1.2.1. Теорія кристалічного поля	32
1.2.2. Температурна еволюція краю поглинання. Емпіричне правило	)
Урбаха	35
1.3. Мультифероїки. Магнітоелектричні властивості мультифероїків	38
1.4. Перспективи застосування фероїків і мультифероїків	42
Висновки до розділу 1	43
РОЗДІЛ 2. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ	]
ЕКСПЕРИМЕНТІВ	44
2.1. Методика вирощування кристалів та визначення їхньо	i
структури. Підготовка зразків до експерименту	44
2.2. Дослідження температурних залежностей абсорбційних спектрів	1
видимій і ближній ультрафіолетовій областях	45
2.3. Метод енергодисперсійного аналізу	47
2.4. Методи зондової мікроскопії	47
2.5. Диференціальна скануюча калориметрія	49
2.6. Методи дослідження діелектричної дисперсії і спонтанно	ï 52

поляризації	
2.7. Методи дослідження магнітних властивостей кристалів	53
2.8. Стабілізація температури і встановлення температурних режимів	55
РОЗДІЛ З. ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО КАТІОН-АНІОННОГО	
ЗАМІЩЕННЯ НА СТРУКТУРУ І ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У	
ФЕРОЇКАХ З АЛКІЛАМІН-КАТІОНОМ	57
3.1. Вплив заміщення іона металу на структуру кристалів ІРАССС	57
3.2. Прояв впливу заміщення іона металу на фазові переходи у	
кристалах IPACCC у калориметричних дослідженнях	59
3.3. Аналіз особливостей доменної структури монокристалів ІРАССС	
методами зондової мікроскопії	63
3.4. Аналіз температурних залежностей приростів оптичного	
двозаломлення у кристалах IPACCC	68
3.5. Магнітні властивості кристалів ТЕАССВ	72
3.6. Особливості структури і сегнетоелектричні властивості кристалів	
ТЕАССВ	75
Висновки до розділу 3	81
РОЗЛІЛ 4. ВПЛИВ ЗАМІШЕННЯ ЮНА МЕТАЛУ НА ОПТИКО-	
СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ІРАССС	83
4.1. Температурна еволюція спектрів кристалічного поля кристалів	
IPACCC	83
4 ? Програмний пакет «CrysTool 2 0»	87
4.3 Аналіз температурної еволюції структури хромофорних груп у	07
кристалах IPACCC із застосуванням теорії кристалічного поля і молелі	
нормованих сферициих гармонік	03
1 Л Порірияни ший аналіз природи електрон фоноциої разсмодії та	))
4.4. Портвияльний аналіз природи слектрон-фононної взаємодії та	
	00
	70 105
бисновки до розділу 4	103

РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО КАТІОН-АНІОННОГО	
ЗАМІЩЕННЯ НА ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ	
ФЕРОЇКІВ А2С0Х4 (Х=СІ, Вг) З АЛКІЛАМІН-КАТІОНОМ	108
5.1. Прояв особливостей структури і фазових переходів в температурній	
еволюції абсорбційних спектрів кристалів (NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub>	108
5.2. Аналіз температурної еволюції структури хромофорних груп у	
кристалах (NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub> на основі теорії кристалічного поля з	
врахуванням електрон-електронного відштовхування	113
5.3. Вплив катіон-аніонного заміщення на спектри кристалічного поля і	
особливості структури кристалів групи A <sub>2</sub> CoX <sub>4</sub> (X= Cl, Br)	119
Висновки до розділу 5	120
ВИСНОВКИ	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	123
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ	
ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ	
ДИСЕРТАЦІЇ	134
ДОДАТОК Б. МОДУЛЬ РОЗРАХУНКУ З <i>Ј</i> СИМВОЛІВ	137

#### ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

ФП	<ul> <li>– фазовий перехід;</li> </ul>
ЕΦВ	– електрон-(екситон-) фононна взаємодія;
КрП	– кристалічне поле;
НСГ	– нормовані сферичні гармоніки;
ДСК	– диференціальна скануюча калориметрія;
DMA	-диметиламоній;
IPA	– ізопропіламоній;
КП	– край поглинання;
ВП	– власне поглинання;
П3	– перенесення заряду;
C3M	– скануюча зондова мікроскопія;
ACM	– атомно-силовий мікроскоп;

### Скорочені позначення хімічних формул кристалів

IPACC	$-[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10};$
IPACCC	$-[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}:Cu;$
TEACCB	$-(N(C_2H_5)_4)_2CoClBr_3;$
DMACC	$-\left(NH_2(CH_3)_2\right)_2CoCl_4.$

#### ВСТУП

Актуальність теми. Фероїки з органічними катіонами, зокрема, кристали груп  $A_2BX_4$  і  $ABX_3$ , в яких катіоном A слугує алкіламонієва група, є зручними модельними об'єктами для вивчення природи фізичних явищ, пов'язаних з ізоморфним заміщенням катіонів і аніонів. Насамперед це зумовлено широкими можливостями варіації структури органічного комплексу при різних ступенях заміщення атомів водню в групі амонію радикалом алкілу C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, який, в свою чергу, може змінюватися від простішого до складнішого: метил  $CH_3 \rightarrow$ етил  $C_2H_5 \rightarrow$ пропіл  $C_3H_7 \rightarrow$ тощо. Внаслідок відмінності хімічного складу, розмірів і симетрії органічних катіонів перелічені сполуки відзначаються помітною різноманітністю фізичних властивостей і послідовностей фаз [1-3]. Враховуючи цю різноманітність широкий та спектр використання v пристроях функціональної електроніки, оптоелектроніки, лазерної техніки, важливим і актуальним є дослідження цієї родини кристалів.

Варто зазначити, що особливо важливим є використання кристалічних фероїків в піро- і п'єзодатчиках, у пристроях для збереження і передачі енергії, світлових інформації, перетворення і реєстрації затворах, модуляторах і дефлекторах, частотних перетворювачах у лазерних пристроях, інфрачервоного випромінювання видиме для перетворення V без застосування кріогенної техніки, в оптичних параметричних генераторах. Наведені приклади показують можливості застосування вказаних матеріалів в галузях, що активно розвиваються і мають пріоритет у світовій науці. Також важливим є те, що потенційні можливості цих матеріалів ще не розкриті до кінця і потребують розширення фундаментальних і прикладних досліджень.

Попри широку можливість застосування згаданого класу матеріалів, варто вказати на обмеження, пов'язані з їхньою гігроскопічністю, крихкістю та руйнуванням при нагріванні до високих температур. Тому важливим є технологічний аспект досліджень, пошук методів стабілізації і покращення властивостей кристалічних фероїків.

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

Неабияке прикладне і фундаментальне значення має розвиток нового напряму у фізиці фероїків – розроблення технологій отримання і вивчення властивостей мультифероїків. Такі матеріали можуть виявитися особливо привабливими для створення енергоефективних комп'ютерних пристроїв пам'яті, принцип дії яких ґрунтується на магнітоелектричному ефекті [4].

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Ця робота виконана у лабораторіях кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету, Науковонавчального центру «Фрактал» та Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка. Значну частину результатів отримано в рамках виконання роботи з держбюджетних тем Нт-10П «Багатофункціональні монокристалічні, композитні і наноструктуровані матеріали на основі реєстрації фосфорів фероїків» широкозонних i (номер державної №0115U003254 2015-2016 pp.), 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 pp.), за якими автор працював як виконавець.

<u>Мета роботи</u> полягала у дослідженні впливу ізоморфного заміщення органічних катіонів та неорганічних аніонів на структуру, магнітні, електрофізичні та оптико-спектральні властивості кристалів, що містять комплекси іонів перехідних металів, та розробленні програмного забезпечення для інтерпретації їхніх спектрів оптичного поглинання.

<u>Об'єктами дослідження</u> є кристали  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$  (IPACC),  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ :Cu (IPACCC), ((N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CoClBr<sub>3</sub> (TEACCB), (NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> (DMACC).

<u>Предмет дослідження</u> – особливості доменної структури, магнітні, електрофізичні та оптико-спектральні властивості кристалічних фероїків з комплексами іонів перехідних металів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі задачі:

1. Розробити програмне забезпечення для інтерпретації спектрів поглинання на основі теорії кристалічного поля та моделі нормованих сферичних гармонік.

2. Дослідити температурну залежність спектрів поглинання кристалів ІРАССС та вплив на неї часткового ізоморфного заміщення іона металу.

3. Дослідити доменну структуру у кристалах ІРАССС методами зондової мікроскопії.

4. Дослідити магнітні та сегнетоелектричні властивості кристалів ТЕАССВ.

5. Провести порівняльні дослідження температурної еволюції краю оптичного поглинання кристалів ІРАСС та ІРАССС.

6. На основі розробленого програмного пакета проаналізувати еволюцію структури хромофорних груп у кристалах IPACCC та DMACC.

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

1. Встановлено основні параметри структури, а також виявлено сегнетоеластоелектричну фазу в кристалах IPACCC та запропонована модель, що пояснює природу виникнення відповідного типу доменів.

2. Проведено порівняльний аналіз електрон-фононної взаємодії у кристалах ІРАСС та ІРАССС та проаналізовано вплив заміщення іона металу на ЕФВ.

3. Створено програмний пакет для інтерпретації спектрів оптичного поглинання для широкого класу кристалів, що містять комплекси іонів перехідних металів.

 Встановлено, що кристалам ТЕАССВ притаманне співіснування спонтанної електричної поляризації і магнітного впорядкування нижче від *T* = 8 K, що дозволяє віднести їх до класу мультифероїків.

5. Встановлено закономірності впливу ізоморфного заміщення іона металу на послідовність фаз і особливості температурної еволюції структури хромофорних груп кристалів ІРАССС та DMACC.

Практичне значення одержаних результатів.

З практичної точки зору важливо, що часткове ізоморфне заміщення іона металу Ме може бути використане для цілеспрямованої модифікації оптичних, магнітоелектричних, сегнетоелектричних властивостей кристалів групи A<sub>2</sub>MeX<sub>4</sub>.

В роботі запропонований програмний пакет для інтерпретації абсорбційних спектрів, який може використовуватись як альтернатива стосовно інших складніших методів структурного аналізу для визначення параметрів структури хромофорних груп у кристалах групи A<sub>2</sub>MeX<sub>4</sub>.

<u>Особистий внесок.</u> Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Капустяником В.Б. Ідеї та методи вирішення наукових задач обговорювались з науковим керівником.

Результати отримано здобувачем особисто або при його безпосередній участі. Професор Чапля З. надав допомогу у вирощуванні кристалів ІРАССС. Доц. Еліяшевський Ю.І. надав допомогу у проведенні досліджень доменної структури, а зав. лаб. Серкіз Р.Я. – у визначенні елементного хімічного

складу цих монокристалів. В спільних роботах внесок автора в отримані результати є переважаючим і полягає у:

- для статті [81] – обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, участі у написанні статті;

- для статті [87] – проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;

- для статті [61] – проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;

- для статті [63] – обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;

 для статті [86] – у підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;

- для програмного пакета [85] – у розробці та розширенні кількості платформ.

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

- Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2011», 18-20 травня 2011 р., м. Львів, Україна, усна доповідь;

- Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2014», 15-17 травня 2014 р., м. Львів, Україна, усна доповідь;

- International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2014», August, 23-30, 2014, Yaremche – Lviv, Ukraine, усна доповідь;

- V семінарі «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем», 26-27 жовтня 2015 р., м. Ужгород, Україна, усна доповідь;

- V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, September, 18-20, 2018, Uzhhorod, Ukraine, усна доповідь.

За результатами роботи підготовлено загалом 5 статей у наукових журналах, які входять до наукометричної бази даних «Scopus»: «Phys. Status Solidi», «Journal of Applied Spectroscopy», «Ferroelectrics», «Journal of Physics and Chemistry of Solids» та у «Acta Physica Polonica».

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

Перший розділ носить оглядовий характер і присвячений висвітленню особливостей застосування оптичної спектроскопії для дослідження структурних змін у кристалічних фероїках. У цьому ж розділі подано інформацію про особливості структури досліджуваних фероїків та дані про їхні фізичні властивості.

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

Третій розділ присвячений дослідженню впливу ізоморфного катіонаніонного заміщення на структуру і фазові переходи у кристалах ІРАССС і ТЕАССВ.

Доменну структуру IPACCC досліджували із застосуванням атомносилової мікроскопії. Візуалізовано доменну структуру та ідентифіковано сегнетоеластоелектричну фазу у цих кристалах.

Крім цього наведені результати досліджень магнітних та сегнетоелектричних властивостей кристалів ТЕАССВ. Виявлено аномалію

діелектричних параметрів, характерну для власного сегнетоелектричного фазового переходу. Встановлено, що кристалам ТЕАССВ притаманне існування ферімагнітного впорядкування.

Четвертий розділ присвячений дослідженню впливу ізоморфного заміщення іонів металу на оптико-спектральні властивості кристалів ІРАССС. Проаналізована еволюція спектру поглинання в широкому діапазоні температур. З метою аналізу структури хромофорних груп створено програмне забезпечення для інтерпретації абсорбційних спектрів.

Проведено детальний порівняльний аналіз поведінки краю оптичного поглинання у кристалах IPACCC та IPACC. Встановлені закономірності впливу легування кристалів IPACC іонами міді на основні параметри ЕФВ.

П'ятий розділ присвячений вивченню впливу катіон-аніонного заміщення на структуру і оптико-спектральні властивості кристалів групи A<sub>2</sub>CoX<sub>4</sub>.

Встановлено залежність величини кристалічного поля (КрП) від молекулярної маси органічного катіона у кристалах групи A<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>. Продемонстровано, що розраховані з допомогою створеного програмного пакета «CrysTool 2.0» міжіонні відстані корелюють з даними рентгеноструктурного аналізу.

На основі вивчення температурної еволюції спектрів поглинання кристала DMACC підтверджено існування низки фазових переходів.

# РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ ФЕРОЇКІВ З АЛКІЛАМІН-КАТІОНОМ

# 1.1 Фізичні властивості, послідовності фаз і особливості структури досліджуваних кристалів

Особливістю кристалів, які є об'єктами дослідження у цій роботі, є присутність у їхній структурі комплексів іонів з незаповненими *d*-оболонками. Такі комплекси можна вважати своєрідними зондами, які дають змогу з використанням методів оптичної спектроскопії вивчати як завгодно малі зміни у структурі кристалів при зміні температури, тиску та інших факторів [5]. Розглянемо детальніше інформацію стосовно особливостей структури і найважливіших фізичних властивостей досліджуваних кристалів і споріднених матеріалів.

1.1.1 Кристали з кадмій-галогенними комплексами. Кристалам з кадмій-галогенними комплексами притаманна велика різноманітність типів організації структури, що можна використати для оптимізації фізичних властивостей такого типу матеріалів шляхом катіон-аніонного заміщення [6, 7]. Водночає сполуки кадмію є цікавим об'єктом для досліджень, завдяки тому, що вони часто відіграють визначальну роль у біологічних процесах [8].

До цього класу матеріалів можна віднести широкий спектр сполук з різними варіантами кадмій-галогенних поліедрів:  $[CdCl_3]$  [9],  $[Cd_3Cl_9]$  [10],  $[CdCl_4]$ ,  $[Cd_3Cl_{10}]$  [11],  $[CdCl_6]$  [12] та  $[Cd_3Cl_{11}]$  [13]. Кристали  $[C_6H_{10}N_2]_2Cd_3Cl_{10}$  та  $[C_4H_{14}N_2]Cd_3Cl_{10}$  володіють аніонною структурою, що складається з одновимірніх полімерних ланцюгів  $(Cd_3Cl_{10})_n^{4n^-}$  [14]. З іншого боку, кристалам зі структурними елементами типу  $[C_6H_8N]^{4+}$  та  $[Cd_3Cl_{10}]^{4-}$  притаманна двовимірна шарувата структура [6].

У кристалах IPACC структура сформована двомірною сіткою комплексів  $Cd_3Cl_{10}$ , з'єднаних ізопропіламонієвими катіонами (IPA). За даними роботи [15] октаедри  $CdCl_6$  зі спільними гранями формують поліаніон  $[Cd_3Cl_{10}]^{4-}$ . У кристалах IPACC виявлено низку фазових переходів при зміні температури, які супроводжувалися зміною точкової групи симетрії. На основі даних діелектричних, дилатометричних, рентгеноструктурних, калориметричних та оптичних досліджень була встановлена наявність трьох фазових переходів: при 353, 294 і 259 К [15-17].

1.1.2 Кристали групи  $A_2CoCl_4$  з алкіламін-катіоном. У кристалах з хімічною формулою  $A_2CoCl_4$ , де  $A - NH_2(CH_3)_2^+$  (DMA),  $NH_2(C_2H_5)_2^+$  (DEA),  $N(CH_3)_4^+$  (TMA),  $N(C_2H_5)_4^+$  (TEA), з допомогою рентгеноструктурних [18-21], калориметричних [22, 23], діелектричних [24] і оптико-спектральних [25-29] досліджень виявлено сегнетоелектричні, сегнетоеластичні і неспівмірні фази, що дає можливість віднести ці матеріали до класу фероїків.

На основі рентгеноструктурних даних встановлено, що кристали диметиламінтетрахлорметалатів (NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MeCl<sub>4</sub>, де Me=Zn, Co, Cu при T = 296 К ізоструктурні і належать до просторової групи симетрії  $P2_1/n$  [30]. Результати рентгеноструктурних досліджень сполуки (NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> (DMACC) за різних температур наведені авторами [18]. Ними виявлено ФП I роду в околі температури 235 К. Встановлено, що кристалічна структура DMACC складається з катіонів диметиламіну і дианіонів [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Іон тетрахлоркобальтату має фактично нездеформовану тетраедричну форму. Відстані Co-Cl змінюються у межах 2,257-2,293 Å при 295 K і 2,261-2,295 Å при 220 K.

Температурні залежності діелектричної проникності кристала DMACC, виявляють пікоподібні аномалії при *T<sub>c</sub>*=258 K, характерні для сегнетоелектричних фазових переходів. Показано, що спонтанна поляризація виникає вздовж кристалографічної осі *с*. Водночас, при температурі  $T_L$ =244 К відбувається перехід у фазу з симетрією  $P2_1/n$ , яка є сегнетоеластичною [18].

У кристалах DMACC виявлено аномальну поведінку тангенса діелектричних втрат tg $\delta$ , пов'язану з виникненням протонної провідності, що істотно залежить від передісторії зразка і проявляє помітну анізотропію [31]. Свідченням цього є аномально високі значення провідності  $\sigma$  і, відповідно, діелектричних втрат, виявлені за високих температур (*T*>350 K) [32] вздовж осі *с* кристала. Необхідно зазначити, що в області температур, вищих від  $T_2$ =380 K, провідність експоненціальною залежить від оберненої температури (Рис. 1.1), що є характерним для протонних провідників. У цьому випадку величина  $\sigma$  змінюється за законом Арреніуса [33]:

$$\sigma = \sigma_{\rm o} \exp(-\frac{E_a}{kT}), \qquad (1.1)$$

де σ<sub>0</sub> є передекспоненціальним фактором, а  $E_a$  – енергія активації провідності.

Як видно з Рис. 1.1, залежність  $\ln \sigma = f(1/T)$  складається з двох прямолінійних ділянок. З тангенса кута їхнього нахилу було визначено енергію активації носіїв, що становить 0,31 еВ в області 380÷397 К і 0,99 еВ в області 397÷409 К.

На основі отриманих даних було зроблено припущення про протонний характер провідності. Разом з тим, два значення енергії активації  $E_a$  було віднесено до різних типів носіїв протонів і навіть до різних механізмів провідності. Виявлена істотна залежність величини провідності кристалів DMACC від відносної вологості атмосферного повітря передбачає доцільність їхнього використання як чутливих матеріалів у сенсорах вологості [33].



Рис. 1.1. Залежність  $\ln \sigma = f(1/T)$  для кристалів DMACC в області температур 380÷409 К.

Згідно з даними роботи [34] кристали групи  $(N(C_2H_5)_4)_2MeCl_4$  (Me = Co, Cd) у вихідній фазі володіють тетрагональною симетрією завдяки розупорядкуванню молекулярних груп. Зокрема, кристали TEACC ((N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>) при кімнатній температурі належать до просторової групи  $P4_2/nmc$  з Z=2 [34]. Параметри елементарної комірки: a = 9,02 Å; c = 14,97 Å;  $V = 367 \text{ Å}^3$ ; Z = 2. При цьому виявлено, що катіони  $N(C_2H_5)_4^+$  в кристалічній гратці набувають форми так званого «нордичного» хреста («свастики»). Цей хрест при кімнатній температурі може набувати як правої, так і лівої орієнтації, виявляючи таким чином стан розупорядкування.

В низькотемпературній фазі, що лежить нижче від 225 К, для ТЕАСС структурний аналіз не проводився, хоча на основі симетрії органічного катіона зроблено віднесення цієї фази до групи  $P\bar{4}2_1c$  [35].

Детальний рентгеноструктурний аналіз кристала ТЕАСВ  $((N(C_2H_5)_4)_2CdBr_4)$  [34] виявив, що його структура складається з майже ідеальних ізольованих тетраедрів  $[CdBr_4]^{2-}$ , одна із осей третього порядку яких є дещо нахилена від кристалографічної осі *с*. При цьому утворюються три типи порожнин для органічного комплексу. Одна з них заповнюється катіоном в трансконфігурації, що утворює свого роду шари. Інші порожнини, які наближено можна вважати сферичними, зайняті катіонами у формі

«свастики». Один з катіонів у вигляді свастики є розупорядкованим. Тип розупорядкування подібний до випадку, що спостерігається в (N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NiCl<sub>4</sub> [36].

При кімнатній температурі ТЕАСВ належить до просторової групи  $P \overline{4} 2_1 m$ . Параметри ґратки: a = 13,4530 Å; c = 14,3945 Å; V = 2605,2 Å<sup>3</sup>; Z = 4.

Дані діелектричних досліджень твердих розчинів  $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$ (TEA-CoCl\_2Br\_2) свідчать про те, що їм притаманні два фазові переходи [37]. При дослідженні оптико-спектральних характеристик кристалів TEA-CoCl\_2Br\_2, інкорпорованих в полімерні матриці [37, 38, 39], проявлялись специфічні квантові розмірні ефекти [40].

1.1.3 Вплив ізоморфного заміщення галогена на послідовність фаз у кристалах типу TEA-CoCl<sub>4-x</sub> $Br_x$ . Кристалам групи TEA-MeX<sub>4</sub> (X=Cl, Br) притаманна чітка залежність температур ФП від розміру галогена. Дійсно, збільшення розміру іона X (заміщення Cl→Br) супроводжується підвищенням температур ФП. При частковому заміщенні твердий розчин володіє ФП, притаманними як кристалам з X=Cl, так і з X=Br, однак при «проміжних» температурах. Зокрема, температура  $\Phi\Pi$  при  $T_2=232$  К в ТЕА-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> збігається з даними роботи [24], в якій досліджувалися ФП в твердих розчинах TEA-CoCl<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub> ( $x=0\div4$ ). Це дало змогу внести дані про TEA-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> до фазової (x, T)-діаграми тверді розчини (Рис. 1.2), побудованої з урахуванням результатів, наведених в [24]. Концентраційна діаграма засвідчує, що поступове заміщення іона Cl<sup>-</sup> на більший за розмірами іон Br<sup>-</sup> супроводжується підвищенням температури ФП у твердих розчинах TEA-CoCl<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub> (x=0÷4). За однакової концентрації обох іонів (x=2) спостерігається розщеплення єдиного ФП на два, очевидно, завдяки зрівноваженню впливу структурних мотивів, що містять Cl і Br, відповідно.

Незважаючи на відсутність інформації про ФП у твердих розчинах TEA-ZnCl<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub> з проміжними концентраціями (x = 1, 3), на основі даних для x=0; 2; 4, було зроблено висновок, що вигляд діаграми в цьому випадку має бути аналогічним. Однак при нагріванні розщеплення ФП повинно спостерігатися аж до концентрації *x*=4 [34].

Наявні дані щодо кристалів груп TEA-MeBr<sub>4</sub> і TEA-MeCl<sub>4</sub>, а також змішаних розчинів типу TEA-MeCl<sub>x</sub>Br<sub>4-x</sub> дали змогу побудувати єдину емпіричну залежність температур ФП від довжини зв'язку метал-галоген L(Рис. 1.3). У випадку твердих розчинів параметр L визначали шляхом усереднення відстаней Me-Cl і Me-Br [24].



Рис. 1.2. Залежність температур фазових переходів у твердих розчинах TEA-CoCl<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub> від концентрації Br.

Як бачимо з Рис. 1.3, температура ФП  $T_1$  практично лінійно залежить від L, тоді як для  $T_2$  притаманна квадратична залежність від цього параметра. Зауважимо, що положення високотемпературного ФП у відповідних кристалах групи TMA-MeCl<sub>4</sub> також квадратично залежить від геометричного розміру іона металу [41].

Отже в кристалах TEA-MeX<sub>4</sub> в принципі можливі три фази: високотемпературна (I), проміжна (II) і низькотемпературна (III). Наявні експериментальні результати засвідчують, що у фазі І групи TEA невпорядковані, причому як органічні, так і неорганічні тетраедри можуть переорієнтовуватися. Фаза III має нижчу симетрію із впорядкованими молекулами TEA і метал-галогенними тетраедрами, зміщеними щодо їхніх позицій у фазі І. При цьому високотемпературний ФП пов'язаний саме зі зміщенням тетраедрів.



Рис. 1.3. Залежність температур ФП у кристалах і твердих розчинах типу TEA-MeX<sub>4</sub> (X=Cl, Br) від розміру метал-галогенного поліедра (L – відстань Me-X).

В аналізованих сполуках відношення розмірів тетраедрів  $((MeX_4)^{2-}/(TEA)^+)$  близьке до 0,88 й істотно перевищує значення 0,73, притаманне щільно упакованим структурам з координаційним співвідношенням 8:4 [34]. Це означає, що у ґратці цих сполук є надлишковий «вільний простір» для іонів ТЕА. Збільшення розміру метал-галогенного комплексу спричинює зростання зазначеного співвідношення, а отже, і вільного простору для іона ТЕА. Водночас така ситуація зумовлює пониження свободи переорієнтацій іонів (MeX<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>. Унаслідок цього, збільшення радіуса метал-галогенного поліедра супроводжується зростанням температури першого із ФП.

Низькотемпературний ФП зумовлений не тільки впорядкуванням тетраедрів загалом, але й метильних груп зокрема, що ускладнює створення порівняно простої моделі для пояснення емпіричної залежності його температури від параметра *L*.

Розглянемо детальніше інформацію про природу фаз і особливості електрофізичних властивостей твердих розчинів TEA-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Лані діелектричних досліджень засвідчують, що їм також притаманні два ФП [42]. Температурні залежності діелектричних параметрів, отримані на а-зрізі, наведено на Рис. 1.4. Дві аномалії діелектричної проникності, які можна віднести до ФП, спостерігалися при T<sub>1</sub>=246 К і T<sub>2</sub>=232 К. Зазначимо, що форма низькотемпературної аномалії і величина максимуму  $\varepsilon'_a$  притаманні сегнетоелектричним ФП І роду. Порівняно низькі невласним для сегнетоелектрика значення діелектричної проникності, очевидно, зумовлені особливостями структури твердого розчину. Наявність ФП при температурі *Т*<sub>2</sub> підтверджується також характерною для сегнетоелектриків аномалією тангенса діелектричних втрат (Рис. 1.4,  $\delta$ ).



Рис. 1.4. Температурні залежності  $\varepsilon'_a(a)$  і tg $\delta_a(b)$  для твердого розчину TEA-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, отримані в режимі охолодження на частоті електричного поля *f*=10 кГц.

Відповідні аномалії діелектричних параметрів були виявлені і на зрізі, перпендикулярному до осі четвертого порядку (рис. 1.5). В режимі охолодження при температурі  $T_2$  спостерігалося різке зменшення як  $\varepsilon'_c$ , так і tg $\delta_c$ , тоді як при  $T_1$  було виявлено менш помітні аномалії обох параметрів. Низькотемпературний ФП супроводжується істотним зменшенням діелектричної дисперсії. Водночас, при температурах, вищих від  $T_2$ , твердий розчин TEA-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> виявляє чітко виражену діелектричну релаксацію дебаївського типу. Її наявність ускладнює спостереження ФП при  $T_1$  на цьому зрізі.



Рис. 1.5. Температурні залежності  $\varepsilon_c$  і tg $\delta_c$  для TEA-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, отримані за різних частот вимірюючого поля.

Діаграми Коула–Коула для області температур, вищих від *T*<sub>2</sub>, являють собою півкола, центри яких лежать нижче від осі абсцис (Рис. 1.6), що засвідчує полідисперсійний характер виявленого релаксаційного процесу.

Значення енергії активації перебуває в області, притаманній коливанням алкіламонієвих комплексів [33, 43]:  $E_p$ =0,42±0,01 eB. Однак здеформована тетраедрична структура комплексу TEA<sup>+</sup> не допускає існування дипольного моменту. Існування діелектричної дисперсії було пов'язано з кооперативними рухами протилежно заряджених органічних і метал-галогенних тетраедрів [44]. Таке припущення було підтверджене полідисперсійним характером діаграм Коула-Коула, що в свою чергу, зумовлений взаємодією між тетраедрами різного типу. Аналогічний підхід

можна застосовувати і для пояснення існування помітних діелектричних ефектів у інших твердих розчинах групи TEA-MeX<sub>4</sub>.



Рис. 1.6. Діаграми Коула–Коула для *с*-зрізу TEA–CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, отримані в температурному околі ФП при  $T_2$ =232 К. Хрестиками позначено центри півкіл.

# 1.2 Абсорбційна спектроскопія кристалів з комплексами іонів перехідних металів

Абсорбційна спектроскопія у видимій і ближній УФ областях є інформативною при вивченні забарвлених кристалів, що містять іони перехідних металів з незаповненою *d*-чи *f*- оболонками. До таких матеріалів відносяться і об'єкти дослідження цієї роботи, що містять іони перехідних металів. Енергетичні рівні, що відповідають таким оболонкам, розташовані в широкій забороненій зоні діелектричного кристала. Під впливом електричного поля оточуючих іонів (лігандів) енергетичні рівні іонів з незаповненими оболонками розщеплюватимуться. Як наслідок стають можливими переходи електронів між цими рівнями (т.з. внутрішні d-d- чи f-fпереходи). Таким переходам будуть, зокрема, відповідати смуги у спектрах поглинання чи люмінесценції. Енергія, при якій спостерігатимуться такі смуги, визначається різницею енергій відповідних електронних рівнів, між

якими відбувся перехід [5]. Вивчення оптичних спектрів зазначених кристалів набуває самостійного значення, передусім для фізики діелектриків, кристалографії і кристалохімії. Для аналізу абсорбційних спектрів згаданих кристалів доволі ефективними є теорія кристалічного поля (КрП) та інші теоретичні моделі, розвинуті на її основі.

1.2.1 Теорія кристалічного поля. Численні дослідження оптичних спектрів кристалів, що містять іони перехідних металів, рівні яких розташовані в широкій забороненій зоні, засвідчили, що основні закономірності цих спектрів можна зрозуміти, розглядаючи взаємодію електромагнітного випромінювання з незаповненою електронною оболонкою, на яку діє внутрішньокристалічне електростатичне поле заданої симетрії. В такому випадку енергетичний спектр іона металу в першому наближенні є результатом штарківського розщеплення рівнів іона.

Симетрія електричного поля визначається симетрією позиції іона у кристалічній гратці. Незважаючи на грубість такої моделі, що отримала назву *meopiï кристалічного поля*, її інтенсивно розвивають і успішно застосовують для інтерпретації та систематизації схем енергетичних рівнів в широкому спектральному інтервалі.

Головною перевагою теорії КрП є її простота, яка дає змогу застосувати в спектроскопії кристалів потужний обчислювальний апарат квантової механіки вільного атома. Разом з тим, усі висновки цієї теорії, що випливають безпосередньо із симетрії задачі, зберігають свою силу і в узагальненій теорії, що враховує електронну структуру не тільки парамагнітного іона, але і його лігандів [45]. Використання теорії КрП виявилось доволі плідним для вирішення низки задач:

- визначення типу оточення і координаційного числа іонів металу шляхом інтерпретації їхніх оптичних електронних спектрів в рамках альтернативних моделей будови комплексу; - передбачення відносних енергій усіх переходів на основі ідентифікації деяких з них;

- передбачення енергій переходів у комплексах з невідомими лігандами на основі експериментально визначених наборів значень параметра кристалічного поля *Dq*;

- отримання якісної інформації щодо природи зв'язку метал-ліганд;

- оцінки ступеня кутового спотворення координаційної сфери у низькосиметричних комплексах [5].

Загалом зауважимо, що успіхи, досягнуті за допомогою теорії КрП, зумовлені, насамперед тим, що в її основі лежить теорія симетрії. Разом з тим можна зазначити, що для отримання детальнішої хімічної інформації опрацювання експериментальних даних доцільно здійснювати в рамках інших підходів, з яких варто відзначити гамільтоніани *нормованих сферичних гармонік* (НСГ) і модель *кутового перекривання* (МКП) [5].

Водночас, ті аспекти теорії КрП, які ґрунтуються на міркуваннях симетрії, справедливі завжди. Зокрема, важливе значення мають так звані діаграми розщеплення в кристалічному полі, що дають змогу досить легко оцінити очікувану кількість електронних переходів для комплексу з будьякою геометрією. Якщо можна обійтися без числових значень енергій переходів, то такі діаграми зазвичай будують на основі простих теоретикогрупових міркувань. Саме такий підхід до розв'язання поставлених у роботі завдань виявився досить ефективним, насамперед, коли взяти до уваги можливість порівняння результатів аналізу виконаного **i**3 рентгеноструктурними даними і висновками теорії КрП для подібних кристалічних структур.

При описі складної квантово-механічної взаємодії іона перехідного металу з лігандами необхідно виокремити з цих взаємодій основні, котрі, з одного боку дають змогу спростити задачу і наближено розв'язати її, а з іншого – зберігають головні властивості системи. Насамперед необхідно

враховувати взаємодію електронів іона металу один з одним  $V_{ee}$  і з ядром іона  $H_0$  (в  $H_0$  входить також кінетична енергія електронів).

Взаємодію іона металу з оточуючими іонами кристалічної ґратки  $V_{\kappa p}$  можна в першому наближенні описати як штарківське розщеплення його рівнів в деякому усередненому КрП. І, зрештою, необхідно розглянути спінорбітальну взаємодію  $V_{SO}$ . Отже, гамільтоніан для іона перехідного металу в іонному кристалі має вигляд [5]:

$$H = H_0' + V_{ee}' + V_{\kappa p} + V_{SO}.$$
 (1.2)

Зважаючи на те, що отримати точний розв'язок рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (1.2) для багатоелектронного іона практично неможливо, застосовують різні наближені методи. Для цього передусім необхідно порівняти порядок значень членів у цьому гамільтоніані. При цьому, якщо з енергії  $V_{ee}$  виокремити головний внесок у вигляді центрально-симетричного самоузгодженого поля Хартрі-Фока, то решту цієї енергії  $V_{ee}$  можна розглядати поряд з членами  $V_{\kappa p}$  і  $V_{SO}$  як збурення. Замість кулонівської взаємодії всіх електронів з ядром  $Ze^2/r_j$ , де Ze – заряд ядра, а  $r_j$  – відстань від *j*-го електрона до ядра, можна розглядати рух електронів у центральносиметричному самоузгодженому полі ядра, оточуючих іонів і решти електронів  $U(r_i)$ .В такому разі в нульовому наближенні:

$$H_0 \Psi = E \Psi, \tag{1.3}$$

де замість  $H_0$ ':

$$H_0 = \sum_{j=1}^n \left( -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla_j^2 - eU(r_j) \right).$$
(1.4)

Дію решти членів у гамільтоніані

$$V = V_{ee} + V_{\kappa p} + V_{SO} \tag{1.5}$$

розглядають в рамках теорії збурень, обмежуючись випадком, коли енергетичні інтервали між рівнями  $E_0(K)$  різних конфігурацій  $(n_1l_1, n_2l_2,..., n_Nl_N)$  є достатньо великими порівняно з досліджуваним збуренням V. Задача полягає в тому, щоб знайти розщеплення рівня E(K) під дією збурення (1.5). Для розрахунку матриці цього збурення необхідно вибрати певним чином повну (для конфігурації K) систему багатоелектронних хвильових функцій  $\Psi$ нульового наближення. Це можна зробити різними способами залежно від співвідношення членів  $V_{ee}$ ,  $V_{\kappa p}$  і  $V_{SO}$ .

Для іонів групи заліза (Me = Cu, Co, Mn) реалізуються випадки *сильного КрП*, коли  $V_{SO} << V_{ee} << V_{\kappa p}$  і *проміжного КрП* ( $V_{SO} << V_{ee} \sim V_{\kappa p}$ ). Зокрема, в наближенні сильного поля спочатку розглядають взаємодію електронів з полем лігандів, що приводить до добре відомих дійсних *d*орбіталей. Потім вводять міжелектронне відштовхування як збурення поля лігандів.

Після вибору повної системи функцій нульового наближення задачу розв'язують або точно в рамках одноконфігураційної моделі, або використовують методи теорії збурень. Взаємодію усіх термів  $d^n$ -конфігурацій враховано в матрицях  $V_{ee}+V_{\kappa p}$  для кубічної та основних точкових груп нижчої симетрії [5].

1.2.2. Температурна еволюція 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). Останній, залежно від сполуки, можна віднести до низькоенергетичного «хвоста» смуг власного поглинання (ВП: електронний перехід «зона валентності – зона провідності») чи перенесення заряду (ПЗ) або екситонної смуги (ЕП).

Що стосується смуг ПЗ, то для досліджуваних кристалів насамперед притаманне перенесення заряду від лігандів до іона металу [5]. Такий поділ

крайових смуг поглинання загалом є досить умовним, адже смуги ВП і ПЗ також можуть формуватися за участю екситонів. Отож у цьому випадку позначення ЕП 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 електрон- (екситон-) фононної взаємодії (ЕФВ) та фазових переходів у кристалі.

Як вже зазначалося, для широкого кола сполук, у тім числі напівпровідників, органічних та іонних кристалів, поведінка низькоенергетичної ділянки фундаментального КП описується емпіричним правилом Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 exp\left\{\frac{\sigma(T)}{k_{\rm B}T}(\hbar\omega - E_0)\right\},\tag{1.6}$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання,  $\alpha_0$ ,  $E_0$  – константи;  $\hbar \omega$  – енергія фотонів, а  $k_{\mathcal{B}}$  – стала Больцмана. Параметр  $\sigma(T)$  характеризує ступінь розмиття КП. Вперше це емпіричне правило відкрито Урбахом для галогенідів срібла, що відзначаються непрямими електронними переходами [46].

Більшість дослідників вважає, що така експоненціальна залежність зумовлена електрон- або екситон-фононною взаємодією. У такому випадку параметр  $\sigma(T)$ , зазвичай, записують у вигляді [47]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2k_{\scriptscriptstyle B}T}{\hbar\omega_0} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega_0}{2k_{\scriptscriptstyle B}T}, \qquad (1.7)$$

де безрозмірна величина  $\sigma_0$  – константа, пов'язана з константою електрон-(екситон-) фононної взаємодії;  $\hbar \omega_0$  – ефективна енергія фононів, що взаємодіють з фотонами.
Незважаючи на значну активність дослідників у намаганні пояснити емпіричне співвідношення (1.7), залишається досить багато нерозв'язаних проблем. Однією з них є велика різноманітність теоретичних моделей. Здебільшого урбахівське розмиття КП пов'язують з екситон-фононною взаємодією. Відомі два наближення у вирішенні цієї проблеми. У першому з них враховують збурення вищого порядку щодо екситон-фононної взаємодії [48]. У другому – використовують модель екситона, тимчасово захопленого локальною деформацією ґратки при її термічних коливаннях. Перехід до такого стану трактується за аналогією з екситоном, локалізованим на домішці [49]. Перший варіант пов'язаний з мобільною природою екситона, тоді як другий – з його локалізованим характером.

Крім цього, окремі автори розглядають правило Урбаха в моделі електрон-фононної взаємодії. Зокрема, в моделі, описаній в [1], розглядають взаємодію валентних електронів з моноенергетичними фононами. В іншому наближенні розглянуто оптичні переходи за участю поляронів [15]. Така різноманітність підходів зумовлює певні труднощі з термінологією. Більше того, в окремих випадках навіть важко сказати, який саме тип взаємодії спостерігається на експерименті: електрон- чи екситон-фононна взаємодія. Ситуація полегшується при розгляді екситонів Ваньє. У цьому випадку можна розділити електрон- і «дірково»-фононну взаємодії, які, в принципі, можна розглядати незалежно. 3a таких обставин, аналізуючи експериментальні результати, доцільно використовувати абревіатуру ЕФВ, вважаючи цей термін дуальним – електрон- (екситон-) фононна взаємодія. Зазвичай, необхідність такого застереження зникає при застосуванні конкретних моделей для опису отриманих спектральних залежностей.

Загалом, варто відзначити, що невиконання правила Урбаха є характерним для неспівмірних (НС) фаз і може слугувати додатковим аргументом на користь існування НС модуляції.

На відміну від HC фаз, усі інші фази, у тім числі співмірні і вихідні, зазвичай відзначаються сходженням прямих  $\ln k = f(E)$ , а отже, і виконанням

правила Урбаха. При цьому, кожній із фаз загалом відповідає своя пара координат  $E_0$  і  $k_0$ , які в першому наближенні характеризують положення максимуму крайової смуги.

Однак ФП не завжди супроводжуються зміною зазначених параметрів і різні фази кристала можуть мати єдину точку сходження залежностей  $\ln k = f(E)$ . Саме така ситуація спостерігалася у кристалах DMACC [50]. Дійсно, високотемпературні фази цього кристала, що лежать вище від  $T_c = 263$  К, характеризуються єдиною точкою сходження. Отож високотемпературні ФП не впливають на положення максимуму крайової смуги поглинання (у цьому випадку – смуги ПЗ). Незначна зміна параметрів  $E_0$  і  $\alpha_0$  спостерігається тільки при переході до СЕ фази.

## 1.3 Мультифероїки. Магнітоелектричні властивості мультифероїків

Мультифероїки – це матеріали, які одночасно поєднують у собі два різні типи впорядкування структури, наприклад, властивості сегнетоелектриків або антисегнетоелектриків з одного боку і феромагнетиків або антиферомагнетиків – з іншого. Завдяки цьому вони можуть виконувати багато функцій сегнетоелектричних феритів, і стати основою для створення багатофункціональних елементів електронних схем.

Однак, для практики найважливішим є те, що в мультифероїках діелектричні, магнітні та інші властивості взаємопов'язані. Завдяки цьому запропоновано цілу низку принципово нових пристроїв і приладів, в яких електричне поле використовують для керування магнітними параметрами, і навпаки, магнітне – для керування електричними (оптичні перемикачі, системи голографічної пам'яті і дисплеї, фазообертачі мікрохвильової області, магнітоелектричні перетворювачі, інтерференційні датчики електричних і магнітних полів, температури і тиску тощо). Походження магнетизму на мікроскопічному рівні, як правило, однакове в усіх магнітних матеріалах — це наявність локалізованих електронів на частково заповнених d або f оболонках іонів перехідних і рідкісноземельних металів, які мають магнітний момент.

Ситуація в сегнетоелектриках зовсім інша. Існує кілька різних мікроскопічних механізмів виникнення спонтанної поляризації і, відповідно, розрізняють два типи мультифероїків [51]. До *першого типу* належать матеріали, в яких сегнетоелектричні і магнітні властивості мають різне походження і існують, в значній мірі, незалежно один від одного, хоча можуть бути частково пов'язаними. У цих матеріалах, сегнетоелектричні властивості зазвичай з'являються при вищих температурах, ніж магнітні, і при цьому спонтанна поляризація є часто досить великою. Представниками цього типу мультифероїків є ВіFeO<sub>3</sub> і YMnO<sub>3</sub>.

До мультифероїків *другого типу* відносять нещодавно виявлені матеріали, в яких магнетизм викликає сегнетоелектричні властивості з сильним взаємозв'язком між ними. Тим не менш, поляризація у цих матеріалах є, як правило, невеликою. Представниками цього типу є TbMnO<sub>3</sub>,  $Ni_3V_2O_6$ , MnWO<sub>4</sub>. Також досліджують композитні мультифероїки, які складаються з відомих феромагнетиків і сегнетоелектриків у вигляді багатошарових наноструктур. У мультифероїках другого типу сегнетоелектричні властивості існують тільки в магнітовпорядкованих станах і викликані певним типом магнетизму [51].

Наприклад, в TbMnO<sub>3</sub> магнітне впорядкування виникає при  $T_{c1} = 41$  K, а при нижчій температурі  $T_{c2} = 28$  K спостерігаються магнітні зміни структури. В цих кристалах магнітне поле може сильно впливати на електричну поляризацію: диполі обертаються на 90<sup>0</sup>, коли прикладають критичне магнітне поле вздовж певного напряму.

*Магнітоелектричний ефект* полягає в тому, що намагніченість *М* можна змінювати електричним полем *E*, а електричну поляризацію *P* –

магнітним полем *H* [52]. Для лінійного магнітоелектричного ефекту (у слабких полях):

$$P_{i}(E, H) = \chi_{ij}E + \alpha_{ij}H_{j}, \qquad (1.8)$$
$$M_{i}(E, H) = \mu_{ij}H_{j} + \alpha_{ij}E_{j}.$$

де χ<sub>*ij*</sub>, μ<sub>*ij*</sub>, α<sub>*ij*</sub> – компоненти тензорів електричної, магнітної і змішаної магнітоелектричної сприйнятливості відповідно.

У загальному випадку формули (1.8) включають члени, пропорційні до напруженостей магнітного та електричного полів, а також вищі їхні ступені. Це означає, що в таких матеріалах можна керувати властивостями за допомогою як електричного, так і магнітного поля. Наприклад, магнітне поле може значно змінити діелектричну проникність матеріалу.

Можливість існування магнітоелектричного ефекту була передбачена в 1894 році П. Кюрі [53] на основі міркувань симетрії. Однак усі спроби виявити цей ефект експериментально були безуспішними. Тільки через кілька десятиліть було встановлено, що магнітоелектричний ефект може спостерігатися лише в системах, несиметричних щодо інверсії часу. Такою симетрією володіють 122 магнітні точкові групи. Прикладення зовнішнього магнітного поля також приводить до зняття інверсії часу. Оскільки, лінійний магнітоелектричний ефект включає члени, лінійні як по магнітному, так і по електричному полю, то система не повинна володіти ні симетрією інверсії часу, ані просторовою інверсією. У випадку значно більших нелінійних внесків по E або по H магнітоелектричний ефект може спостерігатися в центросиметричних або симетричних відносно інверсії часу матеріалах. Очевидно, що в такому випадку зовнішні поля знімають центр інверсії в просторі або в часі.

Спостерігаючи магнітоелектричний ефект, вчені та інженери очікували широкого його застосування в техніці. Однак мала величина цього ефекту, недостатній перелік матеріалів, в яких він спостерігався, і недостатнє розуміння механізмів, що лежать в його основі, призвели до зниження активності його вивчення.

На основі феноменологічного підходу було показано [53], що величина коефіцієнта магнітоелектричного ефекту в однофазних матеріалах є обмежена співвідношенням:

$$\alpha_{ij}^{2} < \chi_{ij} \mu_{ij}, \qquad (1.9)$$

де  $\chi_{ij}$  і  $\mu_{ij}$  – компоненти тензорів електричної і магнітної сприйнятливостей. Зі співвідношення випливає, що магнітоелектричний ефект може бути істотним у сегнетоелектричних і феромагнітних матеріалах, і, особливо, в мультифероїках, де співіснують спонтанна намагніченість і електрична поляризація.

Серед однофазних матеріалів найбільшим магнітоелектричним ефектом володіють TbMnO<sub>3</sub>, BiMnO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>, DyMnO<sub>3</sub> і CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Зокрема, встановлено, що внесок зовнішнього магнітного поля збільшує діелектричну проникність на 500 % в CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> і DyMnO<sub>3</sub>. Такий високий ефект отримав назву *колосального магнітоємнісного ефекту* [54], оскільки зазвичай він не перевищує 10 %. В усіх цих системах магнітне поле істотно впливає і на електричну поляризацію.

Іноді магнітоємнісний ефект називають *магнітодіелектричним* ефектом, суть якого полягає у зміні діелектричної проникності при накладанні магнітного поля. Магнітне поле суттєво впливає на характер температурної зміни і величину є'. Магнітодіелектричний ефект характеризують відносною зміною діелектричної проникності в магнітному полі:

$$\frac{\Delta\varepsilon(H)}{\varepsilon(0)} = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}.$$
(1.10)

де  $\varepsilon(H)$  та  $\varepsilon(0)$  – діелектрична проникність в магнітному полі та без поля, відповідно.

### 1.4 Перспективи застосування фероїків і мультифероїків

Значне зацікавлення фероїками з органічними катіонами спричинене важливістю розв'язання проблем фізики напівпровідників і діелектриків, пов'язаних з вивченням різних типів кристалічних фаз [55], просторової модуляції кристалічної структури і широкими перспективами прикладного застосування матеріалів цього типу у різних галузях електроніки, у тім числі в сенсорній і комп'ютерній техніці. Також мультифероїки зі значним магнітоелектричним ефектом є дуже привабливими для використання в мікроелектроніці, магнітній пам'яті та сенсорній техніці.

Сьогодні для детекції магнітного поля використовують сенсори Холла та елементи на гігантському магнітоопорі. В обох випадках в основі роботи пристроїв лежить протікання електричного струму, що викликає значні омічні втрати. Для детекції змінних магнітних полів використовують індуктивні датчики, основним недоліком яких є залежність електричного відгуку від частоти. Використання магнітоелектричних матеріалів дозволяє суттєво скоротити втрати за рахунок тепла та вихрових струмів.

Досить цікаві перспективи мультифероїків у спінтроніці – новому напрямі мікроелектроніки, який використовує транспортні властивості спінполяризованих електронів [56]. Шар мультифероїка може бути ізолюючим магнітним прошарком, через який здійснюється спінова інжекція. Тунельний механізм струму передбачає експоненційну залежність від висоти потенційного бар'єра, яка різна для спінів протилежної орієнтації, що дозволяє досить ефективно здійснювати фільтрацію носіїв струму за напрямом спіна. Магнітоелектричні властивості цього прошарку дають додаткові можливості керування властивостями тунельного бар'єру.

Наявність неоднорідної магнітоелектричної взаємодії може приводити до того, що мікромагнітні неоднорідності в речовині утворюють неоднорідний розподіл густини електричного заряду, що дозволить керувати мікро- і нанорозмірними магнітними утвореннями за допомогою електричного поля. Це є дуже важливим як для розробки нових середовищ для магнітного запису інформації, так і для пристроїв спінтроніки (наноконтакти, наномістки), властивості яких істотно залежать від положення магнітних неоднорідностей (доменних меж) щодо нанорозмірних звужень провідників.

Окрім цих областей застосування магнітоелектрики можуть з часом скласти серйозну конкуренцію сенсорам Холла та у традиційних застосуваннях магнітних сенсорів положення, рівня рідини, лічильників обертів, пристроїв введення інформації тощо

#### Висновки до розділу 1

Наведені в цьому розділі дані про структуру та фізичні властивості кристалічних фероїків з алкіламін-катіоном є необхідним фундаментом для подальшого вивчення їхніх фізичних властивостей. Одним з важливих інструментів вивчення фізичних властивостей є абсорбційна спектроскопія та відповідні потужні теоретичні моделі інтерпретації (такі як теорія КрП та модель НСГ).

На основі наведеної інформації виявилась очевидною необхідність створення програмного забезпечення для інтерпретації спектрів поглинання, що ґрунтується на вказаних моделях.

Кристали ІРАСС, DMACC, TEACCB можна розглядати як модельні об'єкти фізики фероїків. Введення у структуру таких кристалів іонів перехідних металів дає змогу ефективно вивчати структурні зміни при ФП. Водночас, згадані кристали можна вважати потенційними мультифероїками. Тому важливим є подальше дослідження властивостей цих кристалів, зокрема використовуючи ізоморфне заміщення іонів металів, як інструмент модифікації властивостей та створення нових матеріалів. Також доцільним є дослідження їхніх фізичних властивостей під дією різних зовнішніх впливів спектроскопічними методами.

## РОЗДІЛ 2. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

# 2.1. Методика вирощування кристалів та визначення їхньої структури. Підготовка зразків до експерименту

Кристали IPACCC світло жовтого кольору були отримані з водного розчину, який містив солі (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>Cl, CdCl<sub>2</sub> та CuCl<sub>2</sub> у молярному співвідношенні 200:1, повільним випаровуванням при сталій температурі 303 К.

Монокристали  $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4$  вирощені у лабораторії фізики фероїків Львівського національного університету імені Івана Франка методом повільного ізотермічного випаровування водних розчинів солей  $NH_2(CH_3)_2Cl$  і CoCl<sub>2</sub>, взятих у стехіометричному співвідношенні.

Зразки для досліджень вирізались у формі паралелепіпедів із монокристалів за допомогою нитки, змоченої у воді. Шліфування і полірування зразків проводилось на полотні, натягнутому на скляній пластині, з додаванням відповідно води і алмазної пасти М1/0. При цьому зразки прикріплювались до плоскої і гладкої поверхні металічного тримача, що забезпечувало плоскопаралельність оброблюваних кристалів. Зразки для оптико-спектральних досліджень мали форму пластин товщиною 0,05 ÷ 0,1 мм.

Дослідження структурних характеристик проводилось методом порошкової Х-променевої дифракції Рітвельда. Дані отримували при кімнатній температурі 297 К на дифрактометрі STOE STADI Р [57] в режимі пропускання. Первинна обробка даних та аналіз фаз проводили з допомогою програмних пакетів STOE WinXPOW [57] та PowderCell [58]. Кристалічну структуру визначали з допомогою програмного пакета FullProf.2k 5.40 [59,

60] з використанням функції профілю псевдо-Фогта та ізотропної апроксимації параметрів атомних зміщень.

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

З метою отримання спектрів поглинання монокристалів вимірюється пропускання світла досліджуваним зразком. За законом, аналогічним до закону Бугера для молекулярного поглинання, інтенсивність світла *I*, що пройшло крізь кристал, з урахуванням відбивання від граней кристалу підлягає співвідношенню:

$$I = I_0 \times (1 - R)^2 (\alpha d), \qquad (2.1)$$

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

$$R = \frac{n - 1^2}{(n+1)^2},$$
(2.2)

де *n* – показник заломлення кристала.

У випадку вимірювання великих коефіцієнтів поглинання використовують тонкі зразки (d = 50 - 100 мкм). Для досліджень в області невеликого поглинання використовують метод двох товщин, за яким знімаються спектри тонкого і дещо товстішого кристалів (d = 0,5-0,3 мм). Тоді спектр тонкого кристала і товстого кристала описують формулами, відповідно:

$$I_1 = I_0 (1 - R)^2 (-\alpha d_1),$$

$$I_2 = I_0 (1 - R)^2 (-\alpha d_2).$$
(2.3)

Поділимо при фіксованій довжині хвилі відповідні частини рівностей (2.3) і отримаємо вираз:

$${}^{I_1}/_{I_2} = (\alpha \Delta d) , \qquad (2.4)$$

де  $\Delta d = d_2 - d_1$  – різниця товщин тонкого і товстого зразків. Отож метод двох товщин автоматично враховує відбивання від граней кристала, у тім числі і спектральну залежність показника заломлення. Як бачимо з (2.4), метод двох товщин дає таку формулу для визначення коефіцієнта поглинання, який вимірюється в обернених сантиметрах (см<sup>-1</sup>):

$$\alpha = ({}^{1}/_{\Delta d}) \ln({}^{I_{1}}/_{I_{2}}).$$
(2.5)

За формулою (2.5) можна отримати залежність  $\alpha(\lambda)$ . Недоліком цього методу є те, що він не дає змоги вимірювати великі коефіцієнти поглинання, а також дуже малі, оскільки в останньому випадку необхідно враховувати багаторазове відбивання. При великому коефіцієнтові поглинання використовують метод, що ґрунтується на вимірюваннях пропускання лише тонкого кристала, а при малому – метод двох товщин. На межі переходу від більшого  $\alpha$  (600 – 200 см<sup>-1</sup>) до меншого (< 200 см<sup>-1</sup>) спектри «зшивають». Якщо коефіцієнт поглинання визначають при використанні одного і того ж джерела ( $I_0(\lambda)$  – стала), а інтенсивність світла, що пройшло через зразок,  $I_1(\lambda)$ визначають без врахування відбивання, то при «зшиванні» спектрів помилка на відбивання буде скомпенсована.

Для автоматизованого запису спектрів поглинання використовували спектрофотометри типу Specord M40 та комп'ютеризований комплекс на основі монохроматора ЗМР-3.

### 2.3. Метод енергодисперсійного аналізу

Енергодисперсійний аналіз проводився з використанням растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02.

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

У роботі використано два методи проведення рентгенівського мікроаналізу – енергодисперсійний та хвильовий. Перший є експрес-методом із одночасним виявленням усіх присутніх у пробі елементів, другий характеризується на порядок вищою чутливістю, при якій є можливість виявлення концентрації домішки від 100 ррт.

### 2.4. Методи зондової мікроскопії

Скануюча зондова мікроскопія (СЗМ) – один із потужних сучасних методів дослідження морфології та локальних властивостей поверхні твердого тіла з високим просторовим розділенням.

У скануючій зондовій мікроскопії дослідження мікрорельєфу поверхні і її локальних властивостей проводиться за допомогою спеціальним чином приготованих зондів у вигляді голок. Робоча частина таких зондів (вістря) має розміри близько десяти нанометрів. Характерна відстань між зондом і поверхнею зразків у зондових мікроскопах становить 0,1 – 10 нм. В основі роботи зондових мікроскопів лежать різні типи взаємодії зонда з поверхнею.

В основі роботи атомно-силового мікроскопа (ACM), який можна вважати одним з варіантів зондових мікроскопів, лежить силова взаємодія між зондом і поверхнею зразка, для реєстрації якої використовують спеціальні зондові датчики, які в свою чергу складаються з кантилевера та вістря на кінці. Сила, що діє на зонд з поверхні зразка, приводить до вигину кантилевера. Реєструючи величину вигину, можна контролювати силу взаємодії зонда і поверхні.

Отримання ACM зображень рельсфу поверхні пов'язане з реєстрацією малих вигинів пружної консолі зондового датчика. Для цієї мети широко використовуються оптичні методи.



Рис. 2.1. Схема оптичної реєстрації вигину кантилевера зондового датчика ACM.

Оптична система ACM юстується таким чином, щоб випромінювання напівпровідникового лазера фокусувалося на консолі зондового датчика, а відбитий пучок потрапляв у центр фоточутливої області фотоприймача. Як чутливі фотоприймачі застосовують чотирьохсекційні напівпровідникові фотодіоди (Рис. 2.1).

Основні реєстровані оптичною системою параметри – це деформації вигину консолі під дією *Z*-компонент сил притягання або відштовхування

(*F<sub>Z</sub>*) та деформації кручення консолі під дією латеральних компонент сил (*F<sub>L</sub>*) взаємодії зонда з поверхнею (Рис. 2.2).



Рис. 2.2. Відповідність між типом вигнутих деформацій консолі зондового датчика і зміною положення плями засвітки на фотодіоді.

При скануванні зразка в режимі  $\Delta Z = const$  зонд переміщається уздовж поверхні, при цьому напруга на Z-електроді сканера записується в пам'ять комп'ютера як рельєф поверхні Z = f(x, y). Просторове розділення АСМ визначається радіусом закруглення зонда і чутливістю системи, що реєструє відхилення консолі. На сьогоднішній день реалізовані конструкції АСМ, що дозволяють отримувати атомарну роздільну здатність при дослідженні поверхні зразків.

### 2.5. Диференціальна скануюча калориметрія

Метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) ґрунтується на неперервній реєстрації різниці теплового потоку від зразка й еталона і до зразка й еталона (зміні ентальпії) як функції температури та часу. Реєстрація сигналу при нагріванні зразків здійснюється в заданій газовій атмосфері з використанням певної комп'ютерної програми. Метод дозволяє отримати інформацію про температури й теплоти фазових переходів (плавлення, кристалізації, склування тощо), термодинаміку й кінетику хімічних реакцій, хімічний склад, чистоту, термічну й окисну стабільність різних матеріалів тощо. Метод широко використовують для досліджень хімічних сполук, полімерних і композитних матеріалів у різних галузях науки й промисловості.

На Рис. 2.3 наведено важливий елемент вимірювальної апаратури для ДСК. Зокрема, показано тримач з точно визначеними розмірами і формою. термоелектричний використовують Тонкий тримач як головний теплопровідний елемент, що забезпечує як хорошу провідність тепла до досліджуваного зразка, так і до еталонного матеріалу. Прикріплені до тримача хромові дротини є елементами спаю термопари. Вони закріплені безпосередньо під зразком і еталонним матеріалом. 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. Додаткова термопара з алюмінієвого сплаву використовується для визначення температури досліджуваного зразка (вісь Х реєстратора).

Для ідеально симетричної системи різницю потоку тепла визначають зі співвідношення:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq_p}{dt} - \frac{dq_0}{dt} = \frac{T_p - T}{R} - \frac{T_0 - T}{R} = \frac{\Delta T}{R}, \qquad (2.6)$$

де  $\frac{dq_p}{dt}$  – потік тепла до зразка,  $\frac{dq_0}{dt}$  – потік тепла до еталонного матеріалу, T – температура пічки,  $T_p$  – температура спаю термопари на зразку,  $T_0$  – температура спаю термопари на еталонному зразку,  $\Delta T$  – різниця температур двох спаїв, R – термічний опір між пічкою і зразком або еталонним матеріалом.



Рис. 2.3. Переріз комірки для диференціальних калориметричних вимірювань (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 вимірюваних температур для методу ДСК знаходиться в межах від температури кипіння рідкого азоту до 900 К. Маса зразка може становити 0,1-100 мг. Чутливість є не нижчою від 20 мкВ/мВт. Варто відзначити, що термопара отримується методом тонких шарів.

Ввівши позначення:  $\Delta U$  – термоелектрична напруга на виході вимірювача різниці температур (в мкВ), *S* – чутливість різницевої термопари, можна записати:  $\Delta T = \Delta U/S$ , звідки отримуємо:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\Delta U}{RS} = \frac{\Delta U}{E}.$$
(2.7)

де E = RS (мкВ/мВт) – калориметрична чутливість.

Інтегруючи рівняння (2.7) по часу, можна визначити ентропію зразка

$$\Delta H_p = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\Delta U}{E} dt = \frac{F}{E}.$$
 (2.8)

де F – площа піка в мкВт×с.

Як бачимо, калориметричні результати залежать від знаку і точності визначення  $\Delta U$ , а також від точно визначеної залежності калориметричної чутливості від температури.

Отримана крива ДСК може бути використана для визначення теплоти фазового переходу або питомої теплоємності при відомій масі зразка.

# 2.6. Методи дослідження діелектричної дисперсії і спонтанної поляризації

Вимірювання дійсної частини діелектричної проникності здійснювали традиційним методом вимірювання ємності конденсатора, тоді як уявну частину визначали з провідності зразка. Величину діелектричної проникності розраховували за співвідношенням:

$$\varepsilon' = (Cd_k)/(\varepsilon_0 S) , \qquad (2.9)$$

де C – ємність зразка;  $d_k$  – його товщина; S – площа поверхні;  $\varepsilon_0$  – електрична стала. Відносна точність вимірювань  $\varepsilon'$ становила 0,5÷1%.

Вимірювання здійснювали на плоскопаралельних кристалічних зразках прямокутної форми. Для нанесення електродів використовували срібну пасту. У випадку гігроскопічних кристалів для цієї мети застосовували тонкі металічні плівки (Al, Cu, Au), нанесені методом термічного випаровування. Залежно від частотної області вимірювань використовували різні комп'ютеризовані пристрої: SR-850 Lock-in Amplifier (0,1 Гц÷10 кГц); RLC-метри Hewlett-Packard – 4275 A (10 кГц ÷ 1 МГц) і Hewlett-Packard – 4192 A (1 кГц÷ 10 МГц), а також міст змінного струму P5083 (1 МГц).

Дослідження частотної дисперсії діелектричних параметрів здійснювали в автоматичному режимі. В цьому випадку при кожній температурі виконують діелектричні вимірювання по спектру частот вимірюючого поля (зазвичай, до 60-ти різних частот). Отримані результати аналізували з допомогою комп'ютера. Прикладене електричне поле не повинно перевищувати 10 В/см.

Для дослідження спонтанної поляризації в сегнетоелектричних кристалах використовували міст Сойера-Тауера. До зразка, зазвичай, прикладали електричне поле частотою 50 Гц.

### 2.7. Методи дослідження магнітних властивостей кристалів

Магнітну сприйнятливість вимірювали з використанням комерційного магнетометра Quantum Design MPMS-3 у діапазоні температур 1,8-300 К та магнітних полях до  $\mu_0 H = 7$  Т. У магнітних вимірюваннях магнітне поле прикладали у напрямі, паралельному до полярної осі зразка.

Принцип дії магнетометра ґрунтується на ефекті Джозефсона. Структура, а також вольт–амперна характеристика переходу Джозефсона зображені на Рис. 2.4. Два надпровідники (наприклад, з ніобію) відокремлені один від одного дуже тонким ізолюючим шаром (наприклад, оксиду алюмінію). 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, і набуває максимуму для значень магнітного потоку, рівних  $n\varphi_0$ , де  $\varphi_0$  є квантом потоку. Мінімум досягається при значеннях  $(n+\frac{1}{2})\varphi_0$ .

SQUID магнетометри є найбільш чутливими приладами для вимірювання напруженості магнітного поля. З їхньою допомогою вимірюється зміна магнітного поля певної конкретної області, а не його абсолютне значення.



Рис. 2.4. а – перехід Джозефсона, б – ВАХ переходу.

В таких пристроях використовується надпровідний контур з двома переходами Джозефсона. До контуру прикладений постійний струм, що перевищує максимальний критичний струм переходів. У момент, коли потік через контур кратний  $\varphi_0$ , напруга на контакті визначається перетином  $I_b$  і вольт-амперної характеристики (Рис.2.5, точка A).



Рис. 2.5. а – схематична будова SQUID магнетометра, б – коливання напруги за період, рівний одному кванту потоку *φ*.

При зростанні потоку критичний струм зменшується, і як наслідок, точка перетину зміщується праворуч. Критичний струм досягає мінімуму, коли потік збільшиться на  $\frac{1}{2}\varphi_0$  (Рис.2.5, точка *B*). Оскільки потік продовжує зростати, критичний струм збільшується до свого максимального значення і напруга переходу зменшується. Таким чином, період циклу становить  $\varphi_0$ .

приладу ґрунтується Принцип роботи такого на хвильових властивостях електрона. У контурі хвиля електронів розділяється на дві, кожна з яких проходить через свій контакт, після чого хвилі об'єднуються. У випадку відсутності зовнішнього поля обидві гілки будуть еквівалентні, і обидві хвилі прийдуть без різниці фаз. Але за наявності магнітного поля в контурі буде циркулювати струм. Цей струм в одному з контактів буде зменшувати зовнішній струм, а в іншому – збільшувати його. В такому випадку дві гілки будуть мати різні струми, і між контактами виникне різниця фаз. Хвилі електронів після проходження через контакти з'єднуються, і спостерігатиметься явище інтерференції. Інтерференція проявиться як залежність критичного струму від прикладеного зовнішнього магнітного поля. Ступінчастий характер залежності дозволяє реєструвати окремі кванти потоку.

### 2.8. Стабілізація температури і встановлення температурних режимів

При досліджені фазових переходів особливі вимоги ставляться до точності стабілізації і контролю температури.

Для температурних оптико-спектральних вимірювань використовували уніфіковану терморегулюючу кріостатну систему «Утрекс» виробництва СКТБ ІФ АН України, яка складається з азотного кріостата і блока управління компаратора напруг. В робочій камері кріостата розміщується шток з кристалотримачем. В ролі датчика температури виступає мідьконстантанова термопара, один спай котрої знаходиться у зразку, а другий – у термосі з рідким азотом. Вільні кінці підключалися до компаратора напруг P3003. Потрібна напруга встановлювалась за допомогою опорної напруги на компараторі з урахуванням градуювальної кривої для температури. При наявності розбалансу між величинами опорної напруги і напруги, генерованої термопарою, компаратор виробляє керуючий сигнал для блоку керування, що вмикає через реле або підігрів (мініатюрну пічку, вмонтовану в кристалотримач), або охолодження (обдування парою азоту) зразка. Точність регулювання температури становить 0,1 К. Потужність пічки і конструкція кріостата забезпечують можливість проведення досліджень в температурному діапазоні 77-470 К, що перекриває область ФП у досліджуваних кристалах.

Для магнітних і оптико-спектральних вимірювань в діапазоні 4,2 -300 К використовували гелієвий кріостат закритого циклу, оснащений DE-202A кріокулером (Advanced Research Systems), в якому стабілізацію температури здійснювали за допомогою регулятора температури Cryocon 32 (Cryogenic Control Systems Inc.).

# РОЗДІЛ З. ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО КАТІОН-АНІОННОГО ЗАМІЩЕННЯ НА СТРУКТУРУ І ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ У ФЕРОЇКАХ З АЛКІЛАМІН-КАТІОНОМ

На першому етапі проведених досліджень необхідно було провести серію експериментів, які б дали змогу встановити основні характеристики структури досліджуваних кристалів, а також визначити послідовність і природу фаз, притаманних їм у різних температурних діапазонах.

### 3.1. Вплив заміщення іона металу на структуру кристалів ІРАССС

Для підтвердження наявності та концентрації іонів  $Cu^{2+}$  в кристалі ІРАССС було використано енергодисперсійний аналіз. За його даними зразки характеризуються рівномірним розподілом міді. Відносна концентрація Cu по відношенню до Cd в зразках становила 0,6±0,1 % і виявилася близькою до відповідного співвідношення у розчині [61].

Структура вихідних кристалів ІРАСС складається з поліаніонів  $[Cd_3Cl_{10}]^{4-}$ , які з'єднані один з одним атомами Cl і утворюють унікальну двовимірну сітку  $[Cd_3Cl_{10}]_n^{4-}$ . Проміжні порожнини всередині структури є досить великі, щоб розмістити катіони ізопропіламонію і дозволити термічно активовані обертання катіонів [61].

Для рентгеноструктурного аналізу за допомогою методу порошкової дифракції кристал з домішкою міді (ІРАССС) було перетерто в порошок жовто-білого кольору. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив об'ємну частку та склад сполуки [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cd<sub>3–x</sub>Cu<sub>x</sub>Cl<sub>10</sub>. Результат розрахунку Рітвельда, проведеного з використанням структурної моделі для [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub> (*Pbca*, фаза II при 320 K) [15] (параметри гратки: a = 7,40778(19), b = 22,0823(6), c=19,3755(5) Å, комірка V = 3169,45(14) Å<sup>3</sup>), вказано на Рис. 3.1 [61].



Рис.3.1. рентгеноструктурного аналізу Результати кристала для IPACCC. Експериментальні (червоні дані круги) та розрахована суцільна лінія) дифрактограма (червона наведені розрахованими 3 Результуюча Брегга. крива RI = 0,568,положеннями вказана знизу. Rp = 0.0528, Rwp = 0.0688.

Виявлено, що структура IPACCC є близькою до структури «вихідного» кристала IPACC. При цьому аніонний комплекс володіє такою ж симетрією і складається з трьох «метал-галогенних» октаедрів двох типів (Рис. 3.2.). При цьому слід враховувати, що атоми міді статистично заміщають іони кадмію [61].

Об'єм комірки V=3169,45 (14) Å<sup>3</sup> для ІРАССС зменшується (порівняно з V = 3189,7 (2) Å<sup>3</sup> для ІРАСС [15]), що пов'язано з меншим атомним радіусом міді [61].



Рис. 3.2. Зображення  $[Cd_3Cl_{10}]^{4-}$ аніонного мотиву з невпорядкованими ізопропіламіновими катіонами при *T*=375 К. Штрих-пунктирні лінії зображають водневі зв'язки. Всі можливі N—H…Cl зв'язки для IPA-A та IPA-B відзначені з відповідними віддалями H…Cl. Граничні атоми зображають симетрично нееквівалентні положення, формуючи асиметричні одиниці в прототипі фази I. Атоми H зв'язані з невпорядкованими атомами не показані для ясності зображення. Атоми міді в IPACCC статистично заміщають іони кадмію.

# 3.2 Прояв впливу заміщення іона металу на фазові переходи у кристалах ІРАССС у калориметричних дослідженнях

Калориметричні дослідження є ефективним способом визначення температур і роду фазових переходів. Температурні залежності теплоємності кристала IPACCC (Рис. 3.3) засвідчили наявність ФП при температурах 358, 293 і 253 К (в режимі охолодження). ФП при 358 К є переходом першого роду з малим температурним гістерезисом ( $\Delta T = 1$  K). Отже, кристалам ІРАССС притаманна така послідовність фазових переходів [61]:



Рис. 3.3. Температурна залежність теплоємності кристала ІРАССС.

Незважаючи на те, що ФП при 293 К (нагрівання) нагадує перехід першого роду, є підстави віднести його до переходів, що близькі до другого роду. Така інтерпретація ґрунтується на наявності розмитої аномалії, що спостерігається при охолодженні. Також такий висновок корелює з відсутністю температурного гістерезису [61].

Слід також зазначити, що попередні вимірювання теплоємності вказують на відповідний ФП другого роду у вихідному кристалі ІРАСС [15]. Низькотемпературний ФП при 253 К є переходом першого роду зі значним температурним гістерезисом (встановлено, що під час нагрівання він відбувається при 261 К) [61].

Близькість температур і роду фазових переходів у ІРАССС та ІРАСС дає стверджувати, що обом кристалам притаманна однакова послідовність фаз. Водночас, легування міддю приводить до незначного, але помітного зміщення температур переходів між цими фазами.

Для аналізу структурних змін при фазових переходах у кристалах ІРАССС доцільно використати інформацію про структуру різних фаз у вихідних кристалах ІРАСС [15]. При цьому, як випливає з даних рентгеноструктурного аналізу, у випадку твердих розчинів ІРАССС іони міді статистично заміщають іони кадмію [61].

Кристалічна структура ІРАСС належить до просторової групи *Стсе* при 375 К (фаза I), *Pbca* при 320 К (фаза II) і *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (фаза III) при 275 К. У фазі І тетраедри ізопропіламонію обертаються майже вільно навколо зв'язку С–N. При переході від фази I до фази II домінують механізми типу зміщення, що приводить до значних перегрупувань одиниць поліаніонів. Катіонне розвпорядкування починає проявлятися при нижчих температурах. Доцільно припустити, що аналогічна ситуація буде спостерігатися і в легованих кристалах IPACCC [15, 61].

За таких обставин можна вважати, що високотемпературна вихідна фаза I в обох кристалах має орторомбічну просторову групу Сте. формульна містить собі Асиметрична одиниця в лва незалежні ізопропіламонієві катіони (позначають ІРА-А та ІРА-В), два атоми Cd та чотири атоми Cl. Атоми Cd розміщені в двох положеннях (2/m і m...) з октаедричними координатами атомів Cl. Лицеві октаедри CdCl<sub>6</sub> формують поліаніони  $[Cd_3 Cl_{10}]^{4-}$ , що є елементарними блоками для побудови аніонної основи. Октаедри  $CdCl_6$  спотворені. В симетрії *m* октаедр Cd1- $Cl_6$  має близькі за значенням метал-галогенні відстані, тоді як октаедр симетрії 2/т є стиснутим — аксіальний зв'язок Cd2-Cl4 є коротшим, ніж зв'язки в екваторіальній площині [15, 61].

Аніони  $(Cd_3Cl_{10})^{4-}$  формують чотиричленні кільця, з'єднані по кутах містками атомів Cl в двовимірній гратці  $(Cd_3Cl_{10})_n^{4-}$  перпендикулярно до осі *b*. Комплекси  $(Cd_3Cl_{10})^{4-}$  дають рідкісний приклад двовимірної кадмій (II)галоїдної гратки [15].

У фазі II для обох кристалів два незалежні атоми Cd розміщені в двох октаедричних позиціях, але симетрії позиції відрізняються від фази I. Cd1 займає основну позицію, в той час як Cd2 лежить в центрі симетрії. Таким чином, з вимог симетрії в *Pbca*, асиметрична одиниця повинна бути записана як  $[Cd_{1..5}Cl_5]^{5-}$  – аніон з двома нерівноцінними IPA катіонами. Оточення Cd1 спотворене, з одним коротким зв'язком з кінцевим атомом Cl1 та довшими зв'язками з містковими атомами. Cd2 має три чіткі, близькі за довжиною пари зв'язків Cd2-Cl.

Невід'ємною рисою цієї фази порівняно з прототипом фази І є значно спотворена поліаніонна гратка, що впливає на форму проміжних порожнин. Якщо у фазі І порожнини є прямокутні в площині *ac* з кутом 90<sup>0</sup> між ребрами Cl-Cl у вершині містка атомів Cl, у фазі II кути відхиляються від прямих. Рис.3.4 показує розміщення катіонів ІРА в структурі фази II [57]. Виявлені зміни в кристалічній структурі фази II ілюструють механізм зміщення фазового переходу І-II [15, 61].



Рис. 3.4. Перетворення аніонної основи у випадку високотемпературних фазових переходів у кристалах ІРАСС та ІРАССС. У випадку ІРАССС іони міді статистично заміщають іони Cd.

Фаза III володіє орторомбічною просторовою групою  $P2_12_12_1$ . Асиметрична формульна одиниця складаються з трьох октаедрів CdCl<sub>6</sub>, формуючи поліаніон (Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>)<sup>4-</sup>, який врівноважується чотирма симетричнонееквівалентними IPA іонами. Важливо, що конфігурація поліаніонної гратки не змінюється порівняно з фазою II. Перетворення від фази II до III спричинені впорядкуванням катіонів IPA. У фазі III, однак, все ще наявні невпорядковані катіони IPA-A і IPA-B [15, 61].

Проведений порівняльний аналіз структурних змін при фазових переходах у кристалах ІРАСС та ІРАССС є важливою основою для інтерпретації результатів подальших досліджень, зокрема, даних оптичної спектроскопії, які стосуватимуться насамперед структурних змін хромофорних груп, сформованих у процесі легування.

## 3.3 Аналіз особливостей доменної структури монокристалів ІРАССС методами зондової мікроскопії

Дослідження доменної структури у фероїках вищого порядку є надзвичайно цікавим, зважаючи на те, що відповідні дані доволі рідко можна знайти у науковій літературі. Це можна пов'язати зі складністю ідентифікації такого роду доменної структури. Наприклад, у випадку фероїків вищого порядку, зміна знаку прикладеного тиску не змінює знак компоненти тензора механічних напружень у доменах. Подібна ситуація спостерігалася у кристалах кварцу [56].

Опираючись на результати минулих досліджень в інших фероїках [56, 62], можна зробити припущення про можливе існування доменної структури у кристалах IPACCC. На основі симетрійного аналізу було зроблено висновок, що мова іде про сегнетоеластоелектричні домени.

При фазовому переході  $Pbca \rightarrow P2_12_12_1$  (293 К) з'являються компоненти п'єзоелектричного тензора  $d_{14}, d_{25}$  та  $d_{36}$  [56]. Звідси випливає, що

прикладання електричного поля вздовж осі *b* спричинить механічну деформацію в площині *ac*. Тому прикладене зовнішнє електричне поле або механічне напруження може привести до переорієнтації доменів.

Дослідження поверхні кристалів ІРАССС проводились за допомогою атомно-силового мікроскопа Solver-P47 у контактному та напівконтактному режимах роботи. Основною метою було виявлення та візуалізація доменної структури у околі температури фазового переходу при  $T_2 = 293$  К. Як бачимо, на зображенні, отриманому при температурі, нижчій за  $T_2$  (Рис.3.5), чітко видні паралельні лінії, які могли б розцінюватись як доменні стінки.



Рис.3.5. Зображення доменної структури різних зразків ІРАССС у фазі, що лежить нижче від  $T_2 = 293$  К, отримані: напівконтактним (а) та контактним (б, в) методами.

На Рис. 3.6 побудовано профіль поверхні зразка, на якій спостерігались домени. З профілю можна оцінити приблизну ширину доменів, що складає приблизно 0,7-0,8 мкм, а також перепад висот в межах від 1 до 1,7 нм.



Рис. 3.6. 3D зображення (а) поверхні кристала ІРАССС та її профіль (б).

Зрозуміло, що домени таких розмірів неможливо досліджувати з використанням оптичної мікроскопії. З іншого боку, очевидним є те, що у сегнетоеластоелектричній фазі кристал володіє майже періодичною структурою з періодом порядку сотень нанометрів. Зважаючи на те, що сусідні домени повинні відрізнятися оптичними властивостями, зокрема, заломлення, потенційно показником такого роду структури можна використовувати як дифракційні гратки. Варто також відзначити, що поверхня кристала теж періодично промодульована з амплітудою порядку 1 пілстави вілнести лослілжувані матеріали 1,7 нм, шо лає ЛО наноструктурованих систем.

Для підтвердження доменної природи виявленої регулярної структури необхідно було нагріти зразок до температури, вищої за  $T_2 = 293$  К. У ході виконання роботи було виявлено зміну поведінки доменної структури при підвищенні температури в діапазоні від 287 до 299 К. Рисунок 3.8 ілюструє її температурну еволюцію. При температурі T = 287 К спостерігається чітка доменна структура [63].

При подальшому нагріванні домени починають зникати в окремих областях поверхні, особливо це стає помітним при досягненні температури *T* = 299 К, при якій доменна структура майже цілковито зникає (Рис. 3.7).

Задля додаткового підтвердження того, що отримані зображення відповідають саме доменній структурі проводилось зворотне охолодження зразка. Як видно з Рис. 3.7, доменна структура знову поступово відновлюється при наближенні до  $T_2 = 293$  К. І вже при температурі T = 291 К вона цілковито проявляється (Рис. 3.7). Виявлене запізнення у зникненні і виникненні доменної структури у різних областях зразка є ознакою температурного гістерезису, притаманного фазовим переходам І роду.





Рис.3.7. Температурна еволюція доменної структури в околі точки фазового переходу $T_2 = 293$  К у кристалі ІРАССС (при нагріванні (а) до 298 К та подальшому охолодженні (б)).

Таким чином, проведені методом АСМ дослідження дали змогу підтвердити припущення про існування сегнетоеластоелектричної фази у кристалах ІРАССС, і вперше візуалізувати відповідні домени. Як буде показано далі, еволюція доменної структури відповідає висновкам, зробленим на основі дослідження температурних залежностей приростів оптичного двозаломлення, про те, що перехід у сегнетоеластоелектричну фазу відбувається при  $T_2 = 293$  К [63].

### 3.4 Аналіз температурних залежностей приростів оптичного двозаломлення у кристалах IPACCC

Дослідження температурних приростів оптичного двозаломлення кристала IPACCC дає нам змогу з'ясувати, як часткове заміщення іона металу впливає на температури та природу фазових переходів [64].

шо відповідна температурна залежність Необхілно зауважити, приросту оптичного двозаломлення кристала, легованого іонами міді (Рис. 3.8), за формою є дуже схожою на відповідні залежності абсолютної величини оптичного двозаломлення у вихідних кристалах ІРАСС [17]. Водночас встановлено, що температури фазових переходів дещо зміщені у зразках з домішкою міді. Зокрема, виявлено стрибкоподібну аномалію, характерну для фазового переходу першого роду, при  $T_3 = 358$  K, та другу аномалію – в околі T<sub>2</sub> = 293 К. На відміну від випадку з ІРАСС, ця аномалія за своєю формою виглядає ближчою до фазового переходу першого роду, аніж до другого [61]. При фазовому переході між фазами III → IV спонтанні механічні напруження [66, 67], що виникають у зразку, викликали його руйнування. Тому ми дослідили і проаналізували температурну еволюцію приростів оптичного двозаломлення лише в околі високотемпературних фазових переходів.

Зважаючи на те, що характер аномалії  $\delta(\Delta n)_b$  при  $T_1 = 358$  К дав змогу однозначно встановити, чи відповідний фазовий перехід відноситься до переходів першого роду, проведемо більш детальний аналіз відповідної залежності в околі температури  $T_2 = 293$  К, що відповідає переходу у фазу III. Варто відзначити, що в доволі широкому діапазоні температур  $T>T_2$ аналізована залежність носить прямолінійний характер (Рис. 3.9). Це дало змогу отримати температурну залежність приросту  $\delta(\Delta n)_b$  по відношенню до високотемпературної фази шляхом віднімання прямої, що відповідає лінійній апроксимації ділянки в області *T*>*T*<sub>2</sub>.



Рис. 3.8. Температурна залежність приросту лінійного оптичного двозаломлення для кристала ІРАССС.



Рис. 3.9. Температурна залежність приросту лінійного оптичного двозаломлення в околі фазового переходу при T<sub>2</sub> = 293 K.

Для подальшого аналізу зручно побудувати логарифмічну залежність  $\delta(\Delta n)_{\rm b}$  від (*T*-*T*<sub>c</sub>), де *T*<sub>c</sub>=*T*<sub>2</sub> (Рис. 3.10).

На основі аналізу подвійної логарифмічної залежності температурного приросту оптичного двозаломлення відносно високотемпературної фази, можна оцінити критичний коефіцієнт  $\beta$ , який описує температурну залежність параметра порядку [65].



Рис. 3.10. Лінійна апроксимація подвійної логарифмічної залежності температурного приросту оптичного двозаломлення відносно високотемпературної фази (*a* = -0,82018, *b* = 0,70789).

Для опису переходу між фазами II і III доцільно застосувати теорію Ландау. За аналогією з вихідним кристалом IPACCC можна розглядати як вторинний фероїк з сегнетооеластоелектричною фазою III. Для фазового переходу I роду розклад Ландау приросту вільної енергії, який зазвичай називають «потенціалом 2-4-6», можна записати у вигляді [17]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}A(T - T_c)Q^2 + BQ^4 + CQ^6, \qquad (3.1)$$

71

де *Q* – параметр порядку, *A*, *B* та *C* – коефіцієнти, залежні від температури. Рівноважне значення параметра порядку можна отримати з умови мінімуму вільної енергії:

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial Q}\right)_{Q=Q_0} = 0, \tag{3.2}$$

звідки:

$$Q_0 = \left[\frac{-B + [B^2 - 4AC(T - T_C)]^{1/2}}{2C}\right]^{1/2}.$$
(3.3)

У нашому випадку кристал є двовісними у вихідній фазі, і тому лінійне двозаломлення у впорядкованій фазі буде визначатися як  $\Delta n_{ca} - \Delta n_{gb} + \delta(\Delta n)_b$ ,  $\delta(\Delta n) \sim Q^2(T)$  і  $g_{33} \sim Q(T)$  ( $\Delta n_{gb}$  – екстраполяція лінійного двозаломлення з фази II до фази III,  $\delta(\Delta n)_b$  – приріст лінійного двозаломлення, індукований у сегнетоеластоелектричній фазі III,  $g_{33}$  – компонента тензора гірації) [68, 69]. Вважаючи, що внесок лінійного двозаломлення є переважаючим, можна зробити висновок, що відповідно до співвідношення (3.3) у випадку фазового переходу I роду показник ступеня у залежності  $\delta(\Delta n)_b$  від (*T*-*T*<sub>c</sub>) має бути  $\beta$ =0,25 [70].

Подвійну логарифмічну залежність, наведену на Рис.3.10, можна апроксимувати формулою  $y = a + b \cdot x$ , де a = -0.82018 та  $b = 2\beta = 0.70789$ .

За величиною критичного коефіцієнта  $\beta$  відповідно до теорії Ландау можна зробити висновки про рід фазового переходу. Згідно з цією теорією цей коефіцієнт має бути рівний 0,25 для ФП першого роду та 0,5 для ФП другого роду. У нашому ж випадку цей коефіцієнт рівний 0,354, що є свідченням того, що при  $T_2 = 293$  К реалізується перехід першого роду, близький до другого роду [63].

Чітке відхилення логарифмічної залежності, наведеної на Рис.3.10, від прямолінійної при наближенні до температури  $T_c=T_2$  зумовлене флуктуаціями параметра порядку [65].

### 3.5. Магнітні властивості кристалів ТЕАССВ

Часткове ізоморфне заміщення іонів у структурі вихідної сполуки може принципово змінити її властивості. При цьому, наприклад, звичайний широкозонний напівпровідник чи діелектрик завдяки легуванню іонами певного типу чи шляхом формування твердого розчину може виявити властивості, притаманні фероїкам чи мультифероїкам. Прикладом може слугувати оксид цинку, який завдяки легуванню літієм перетворюється на сегнетоелектрик, а завдяки заміщенню цинку кобальтом виявляє магнітне впорядкування [71-74].

З цієї точки зору завдяки присутності у своїй структурі «магнітних» іонів кобальту кристали ТЕАССВ теж можуть характеризуватися магнітним впорядкуванням [75-78]. З іншого боку відомо, що близькі за складом тверді розчини ( $N(C_2H_5)_4$ )<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (TEACCB-2) виявляють сегнетоелектричні властивості [55]. У зв'язку з цим, доволі цікавою проблемою є вивчення впливу часткового заміщення іона галогена на послідовність фаз і магнітні властивості твердих розчинів такого типу.

Для перевірки припущення щодо існування в кристалах ТЕАССВ магнітного впорядкування проведені дослідження їхніх магнітних властивостей в широкому діапазоні температур і напруженостей магнітного поля.

Хід температурної залежності намагніченості кристалів ТЕАССВ (Рис. 3.11) дозволяє зробити припущення про існування деякого магнітного впорядкування при температурах, близьких до 5 К [81].


Рис. 3.11. Температурна залежність намагніченості кристалів ТЕАССВ.

На Рис. 3.12 показано температурну залежність оберненої намагніченості кристалів ТЕАССВ, яка виявляє домінуючу парамагнітну поведінку нижче від 300 К. Дослідження, які проводились в режимі охолодження при прикладанні магнітного поля та без нього (Рис. 3.13), показали, що магнітне поле не створює у зразку помітних магнітних моментів (нахил відповідних залежностей 1/M(T) є однаковим) [81].

При подальшому охолодженні в околі  $T_{c1}=8$  К спостерігається невелике відхилення від поведінки, притаманної парамагнітному стану (Рис. 3.12, б). Тому можна зробити припущення про виникнення ферімагнітного впорядкування нижче від цієї температури. При цьому екстрапольований графік залежності 1/M(T) перетинає вісь абсцис в точці -2,7 К. У високотемпературній фазі за допомогою виразу для модифікованого закону Кюрі  $\chi^{-1} = T/C - \chi_0^{-1}(T >> T_{c1})$  можна обчислити сталу Кюрі:  $C \approx 3,20836$  К( $\mu_{\rm b}/\phi$ .o.)/T та константу  $\chi_0 \approx 1,1603$  ( $\mu_{\rm b}/\phi$ .o.)/T. Додатковим підтвердженням існування ферімагнітного впорядкування в кристалах ТЕАССВ є нелінійний вигляд залежності намагніченості від прикладеного магнітного поля *М*(*H*) при 5 К, тоді як при вищих температурах такі залежності є лінійними (див. Рис. 3.13) [81].



Рис. 3.12. Температурна залежність оберненої намагніченості (а) з низькотемпературною областю у збільшеному масштабі (б).



Рис. 3.13. Залежності намагніченості кристалів ТЕАССВ від прикладеного магнітного поля, отримані при різних температурах.

Ферімагнетизм в досліджуваних кристалах може бути пов'язаний з нерівнозначними магнітними моментами обмінних взаємодій Со-Со і Br-Br.

## 3.6. Особливості структури і сегнетоелектричні властивості кристалів ТЕАССВ

Кристали групи (N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MeCl<sub>4</sub> (Me = Co, Cd) у вихідній фазі володіють тетрагональною симетрією завдяки розупорядкуванню молекулярних груп [34]. Зокрема, кристали TEACC ((N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>) при кімнатній температурі належать до просторової групи  $P4_2/nmc$  з Z=2. На основі структурного аналізу кристалів TEACCB, можна зробити висновок про те, що іони брому частково заміщують іони хлору, утворюючи деформовані тетраедри. Габітус кристала TEACCB і будова його елементарної комірки, зображені на Рис. 3.14 [81].



Рис. 3.14. Габітус кристала ТЕАССВ (*a*) та будова його елементарної комірки (*б*).

Зважаючи на те, що кристали ТЕАССВ розглядаються як потенційні мультифероїки, на наступному етапі доцільно було дослідити діелектричну дисперсію та спонтанну поляризацію у цих матеріалах.

Проведені попередні дослідження засвідчили, що діелектрична проникність досліджуваних твердих розчинів істотно залежать від попередньої історії зразка через вплив вологи, поглинутої з атмосфери. Було виявлено, що дійсна і уявна частини цього параметра зменшуються приблизно на порядок після витримування кристала в атмосфері азоту чи вакуумі. Тому перед експериментом зразки витримували у вакуумі при температурі, вищій за 300 К, протягом 1-2 годин аж до моменту, поки діелектричні параметри не стабілізувалися.

На Рис. 3.15 подано температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності є кристалів ТЕАССВ в температурному інтервалі 5–320 К при частотах вимірювального поля 5, 10, 100 та 500 кГц, отримані в режимі нагрівання. У температурному діапазоні 210–320 К спостерігається діелектрична дисперсія. При  $T_c$ =258,5 К (в області низьких частот) виявлено пік, характерний для сегнетоелектричного фазового переходу. При цьому значення діелектричної проникності перевищує 1400, що може свідчити про власний сегнетоелектричний фазовий перехід. Температура цього переходу досить добре корелює з фазовою (*x*, *T*) діаграмою [24] кристалів родини (N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub>. З підвищенням частоти висота максимуму діелектричної проникності зменшується і майже повністю зникає при частоті 500 кГц.



Рис. 3.15. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів ТЕАССВ для різних частот, отримані в режимі нагрівання.

Варто відзначити, що при температурах, нижчих за *T<sub>c</sub>*, спостерігається виконання закону Кюрі–Вейса:

$$\varepsilon' = \frac{C}{T - \theta}.$$
(3.4)

78

Зокрема, для температурної залежності оберненої діелектричної проникності  $\varepsilon'$ , виміряної на частоті 100 кГц, (Рис 3.16), визначені константи: C = 234,2 К та  $\theta = 258,5$  К. Зважаючи на те, що  $\theta$  практично збігається з положенням піка діелектричної проникності T<sub>c</sub>, можна стверджувати, що мова іде про перехід II роду. Значення константи С дає підстави віднести його до ФП типу впорядкування [55]. Водночас, відхилення поведінки температурної від залежності діелектричної проникності закону Кюрі-Вейса, яке спостерігалося вище від точки Кюрі, зумовлено істотним впливом діелектричного релаксаційного процесу, очевидно, дебаївського типу.



Рис. 3.16. Температурна залежність оберненої діелектричної проникності кристала ТЕАССВ для частоти 100 кГц, отримана в режимі нагрівання.

Дійсно, при температурах, вищих від  $T_c$ , спостерігається характерна діелектрична дисперсія. Зокрема, діелектрична проникність монотонно зростає, а її величина істотно залежить від частоти (Рис. 3.15) [79].

Рис. 3.17 Ha наведені температурні залежності тангенса кута діелектричних втрат tgδ при частотах 5, 10, 100, 500 кГц в температурному 5–320 K. При частоті 500 кГц при ліапазоні температурі 258.5 K спостерігається пік, що відповідає сегнетоелектричному фазовому переходу. Нижче від температури фазового переходу дисперсія діелектричних втрат набуває вигляду, характерного для доменної динаміки [81].



Рис. 3.17. Температурні залежності тангенса кута діелектричних втрат кристалів ТЕАССВ для різних частот, отримані в режимі нагрівання.

Зростання діелектричних втрат при високих температурах пов'язане з впливом абсорбованої атмосферної вологи, і відповідно, з протонною провідністю, що є характерним для фероїків з алкіламонієвим катіоном, зокрема, для спорідненого кристала (NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> (DMACC) [26], властивості якого описані в п.1.1.2. Широкі максимуми діелектричних втрат, що спостерігаються при температурах, вищих за  $T_c$ , і зміщуються з частотою, відповідають дебаївському релаксаційному процесу, який є складовою процесу протонної провідності [81]. Відповідна дисперсія спостерігається і на температурній залежності дійсної частини діелектричної проникності  $\varepsilon'$ .

Загалом характер діелектричної дисперсії в ТЕАССВ дуже нагадує той, що спостерігався V близьких твердих за складом розчинах  $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$  (TEA-CoCl\_2Br\_2 або TEACCB-2), які відрізняються тільки ступенем заміщення іона галогена. Це дає підстави зробити висновок про те, діелектрична дисперсія у ТЕАССВ теж пов'язана з кооперативними що рухами протилежно заряджених органічних і метал-галогенних тетраедрів [44]. На жаль, область дисперсії, що відповідає цьому релаксаційному процесу в ТЕАССВ, істотно зміщена до вищих температур, близьких до температури розкладу кристала, що на дало змоги детальнише його дослідити.

Температурна залежність спонтанної поляризації підтверджує існування сегнетоелектричної фази нижче від *T<sub>c</sub>* (Рис. 3.18) [81].



Рис. 3.18. Температурна залежність спонтанної поляризації кристалів ТЕАССВ, отримана при нагріванні.

Оскільки при охолодженні до 5 К не спостерігалося жодної діелектричної аномалії, можна припустити, що електрична поляризація і магнітне впорядкування співіснують нижче від  $T_{c1} = 8$  К [81], що дозволяє віднести кристали ТЕАССВ до класу мультифероїків.

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.

Відкриття нового мультифероїка ТЕАССВ в родині органічнонеорганічних фероїків по суті започатковує новий перспективний напрям досліджень [81].

### Висновки до розділу 3

1. Впровадження у структуру кристалів ІРАССС іонів Cu<sup>2+</sup> супроводжується зміщенням температур фазових переходів (особливо істотно підвищується температура фазового переходу при  $T_1$ : від 353 до 358 К). Структура ІРАССС є близькою до структури «вихідного» кристала ІРАСС без домішки міді. При цьому аніонний комплекс володіє такою ж симетрією і складається із трьох «метал-галогенних» октаедрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів.

2. В результаті досліджень температурної еволюції доменної структури та оптичного двозаломлення кристалів ІРАССС можна зробити висновок, що температури фазових переходів у зразках з домішкою міді дещо зміщені порівняно з вихідними кристалами ІРАСС. Зокрема, виявлено стрибкоподібну аномалію приросту оптичного двозаломлення, характерну для фазового переходу першого роду, при  $T_1 = 358$  К, та другу аномалію – при  $T_2 = 293$  К. Аналіз, проведений на основі феноменологічної теорії Ландау, засвідчив, що при  $T_2 = 293$  К спостерігається фазовий перехід першого роду, близький до переходів другого роду.

3. За допомогою проведених методом ACM досліджень виявлено існування сегнетоеластоелектричної фази у кристалах IPACCC і вперше візуалізована доменна структура, притаманна такій фазі. Аналіз еволюції доменної структури відповідає висновкам, зробленим на основі дослідження температурних залежностей приростів оптичного двозаломлення, про те, що перехід у сегнетоеластоелектричну фазу відбувається при  $T_2 = 293$  К.

4. В результаті досліджень діелектричних властивостей кристалів ТЕАССВ виявлено аномалію діелектричних параметрів при  $T_c$ =258,5 K, характерну для власного сегнетоелектричного фазового переходу; при цьому діелектрична дисперсія у твердих розчинах ТЕАССВ насамперед пов'язана з впорядкуванням здеформованих метал-галогенних тетраедрів.

5. Виявлено, що кристалам ТЕАССВ притаманне існування ферімагнітного впорядкування при температурах, нижчих за  $T_{c1}$ =8 K, що підтверджується нелінійним характером залежності намагніченості від прикладеного магнітного поля, отриманої в околі температури 5 K, і дає підставу віднести ці матеріали до класу мультифероїків. Це свідчить про доцільність проведення цілеспрямованого пошуку нових мультифероїків серед споріднених кристалів з алкіламін-катіоном.

### РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ЗАМІЩЕННЯ ІОНА МЕТАЛУ НА ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ІРАССС

# 4.1. Температурна еволюція спектрів кристалічного поля кристалів ІРАССС

Іон міді Cu<sup>2+</sup> з його сильною взаємодією із оточуючими лігандами є зручним індикатором симетрії і сили кристалічного поля [5, 82]. Можна очікувати, що аналіз температурної еволюції спектрів КрП надасть важливу додаткову інформацію про температури і природу фазових переходів у твердому розчині ІРАССС.

На Рис. 4.1 наведено поляризовані спектри поглинання кристалів ІРАСС та ІРАССС, отримані при кімнатній температурі. Широка асиметрична смуга з максимумом в околі 850 нм для ІРАССС відповідає внутрішнім переходам іона Cu<sup>2+</sup>.

За стандартною методикою її можна апроксимувати гаусіанами (Рис. 4.2). Ці контури відповідають дозволеним і забороненим переходам з основного на збуджені рівні конфігурації  $3d^9$ . Мова іде про внутрішньоіонні переходи у Cu<sup>2+</sup> у полі низької симетрії. Вибір молекулярних осей для цього кристала не є простим через складну форму мідь-галогенного комплексу. Доцільно припустити, що форма буде ідентичною до комплексу (Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>)<sup>4-</sup> в кристалі IPACC [61].

Терм <sup>2</sup>D в октаедричному полі O<sub>h</sub> розщеплюється: <sup>2</sup>D = <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> + <sup>2</sup>E<sub>g</sub>. Відстань між рівнями <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> і <sup>2</sup>E<sub>g</sub> буде рівна10 *Dq*. У випадку тетрагонального поля D<sub>4h</sub>, а також за рахунок ефекту Яна-Теллера рівні <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> і <sup>2</sup>E<sub>g</sub> розщеплюються на рівні <sup>2</sup>E<sub>g</sub>, <sup>2</sup>B<sub>1g</sub> і <sup>2</sup>A<sub>1g</sub>, <sup>2</sup>B<sub>1g</sub>. Беручи до уваги, що симетрія досліджуваного кристала аналогічна до вихідного IPACC, можна представити розщеплення рівнів для двох типів октаедрів як на схемі, зображеній на Рис 4.3 [61].



Рис. 4.1. Спектри поглинання кристалів ІРАСС та ІРАССС при кімнатній температурі, отримані при поляризації світла *E*||*b*.



Рис. 4.2. Смуги поглинання кристалів ІРАССС (поляризація світла *E*||*b*) при кімнатній температурі у видимій та ІЧ області, апроксимовані гаусіанами.

Аналіз внутрішньоіонних електронних переходів засвідчив, що вони можуть проявлятися не тільки у видимій, але й у ближній ІЧ ділянці спектру.

З цією метою досліджено смуги і в цій області спектру (Рис. 4.2). Виявлені смуги, які не спостерігалися у вихідних кристалах ІРАСС, що дає підстави віднести їх до внутрішньоіонних переходів [61].



Рис. 4.3. Енергетична діаграма тетрагонально спотвореного октаедричного комплексу в кристалах IPACCC.

На основі аналізу отриманих спектрів поглинання, наведених на Рис. 4.2, можна зробити висновок, що структура ІРАССС є близькою до структури вихідного ІРАСС, а аніонний комплекс володіє такою ж симетрією. При цьому в аніонному комплексі ІРАССС  $Cd^{2+}$  статистично заміщається іонами  $Cu^{2+}$  у кристалах ІРАССС [61].

Проведений фактор-груповий аналіз свідчить, що складний аніон в IPACCC складається з трьох «метал-галогенних» октаедрів двох типів [15, 61]. І тип октаедра більше спотворений по осі *z*, у октаедрах II типу відстані «метал-ліганд» в екваторіальній площині і по осі *z* співмірні.

Аналіз та інтерпретація спектрів не проста. Доцільно припустити, що асиметрична смуга у спектрі поглинання є сумою двох наборів контурів, які відносяться, відповідно, до октаедрів І і ІІ типу. Причому октаедрам з більшим ступенем спотворення відповідають смуги більшої інтенсивності.

Смуги A, C i F відносяться до комплексів типу I. Відповідно смуги B, D і E належать до октаедрів II типу [61].

Для того щоб визначити температури фазових переходів була виміряна залежність коефіцієнта поглинання кристала при сталій довжині хвилі  $\lambda$  = 940 нм. Відповідна залежність подана на Рис. 4.4. Як видно з Рис. 4.4, аномалії, які можуть бути віднесені до ФП, спостерігаються при  $T_1$  = 358 К та  $T_2$  = 293 К. Стрибкоподібна аномалія, характерна для ФП I роду, відповідає також переходу у низькотемпературну фазу IV при  $T_3$  = 253 К [61].



Рис. 4.4. Температурна залежність оптичної густини кристала при постійній довжині хвилі λ= 940 нм з кроком 0,5 К.

Варто відзначити, що температура  $T_2$  практично збігається з відповідною для вихідного кристала ІРАСС (294 К), в той час як ФП при  $T_1$ завдяки заміщенню Cd<sup>2+</sup> на Cu<sup>2+</sup> істотно зміщується до вищих температур. Варто зауважити, що отримані дані добре узгоджуються з результатами калориметричних досліджень.

### 4.2. Програмний пакет «CrysTool 2.0»

Розглянемо конкретні приклади застосування теорії КрП, моделей нормованих сферичних гармонік (НСГ) і кутового перекривання (МКП) для інтерпретації спектрів поглинання досліджуваних кристалів. Енергії станів є розв'язками багатоелектронного рівняння Шредінгера (1.2) з урахуванням КрП [5, 55]:

$$[(-h^{2}/8\pi^{2}m)\Sigma\nabla_{j}^{2} - \Sigma ze^{2}/r_{j} + \Sigma e^{2}/r_{ij}^{'} + \Sigma \xi_{i}(r_{j})l_{j}s_{j} + \Sigma V_{i}]\psi = E\psi, \qquad (4.1)$$

де E – повна енергія;  $\nabla_j$  – оператор Лапласа; z – ефективний заряд ядра;  $r_j$  – відстань від ядра до j-го електрона;  $r_{ij}$  – відстань між i-тим та j-тим електронами. Перші два члени в (4.1) рівні, відповідно, сумі операторів кінетичної енергії всіх електронів і сумі енергій притягання всіх електронів до ядра ( $H_0$ ), третій – сумі енергій взаємного відштовхування для всіх пар електронів ( $V_{ee}$ ). Четвертий член описує спін-орбітальну взаємодію ( $V_{SO}$ ), п'ятий – рівний потенціальній енергії електронів у кристалічному полі  $V_{\kappa p}$  [5, 55].

Енергія електрона *j*, розміщеного на відстані *r<sub>ij</sub>* від *i*-го ліганда, становить [5, 55]:

$$V_i = z_i e^2 / r_{ij},$$
 (4.2)

де  $z_i$  – заряд ліганда. Потенціал  $V_i$ , як відомо [5, 55], можна розкласти в ряд за сферичними гармоніками (СГ)  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ , центрованими на ядрі іона металу. У випадку симетрії поля  $D_{4h}$  [5]:

$$V_{D4h} = \sqrt{(49/18)}\sqrt{(2\pi)} (zer^4/a^5)[Y_4^0 + \sqrt{(5/14)} (Y_4^4 + Y_4^{-4})] - 27e\sqrt{(2\pi)} \{\sqrt{(2/5)}[(r^2/a^3) - (r^2/b^3)]Y_2^0\} - 27e\sqrt{(2\pi)} \{\sqrt{(2\pi)} \{\sqrt{(2/9)} [(r^4/a^5) - (r^4/b^5)]Y_4^0\}, \quad (4.3)$$

де r – відстань між d-електроном і ядром металу; a, b – відстані між ядром металу та ядрами, відповідно, екваторіального та аксіального лігандів. Гамільтоніани КрП для різних симетрій входять радіальні і кутові компоненти. До радіальних відносимо параметр Dq, який описує залежність величини електронної густини від відстані електрон-ядро. Для гамільтоніана групи симетрії  $D_{4h}$ , потрібно також ввести радіальні параметри Ds, Dt, які відповідають членам другого порядку [61]:

$$Dq = (1/6) ze^{2} < r^{4} > /a^{5},$$
  

$$Ds = (2/7) [ze^{2} < r^{2} > /a^{3} - ze^{2} < r^{2} > /b^{3}],$$
  

$$Dt = (2/21) [ze^{2} < r^{4} > /a^{5} - ze^{2} < r^{4} > /b^{5}].$$
(4.4)

Для розв'язку рівняння (4.1) виконується побудова та діагоналізація секулярних детермінантів, складених з матричних елементів відповідного гамільтоніана в базисі вихідних функцій [61]. Секулярний детермінант у випадку оператора кристалічного поля V [85] можна записати як :

$$\det |V_{ij} - \delta_{ij} E_i| = 0, \qquad (4.5)$$

де  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера. Отже, енергетичний спектр  $E_i$  (де i=1, 2, 3, ..., n; n – порядок матриці  $V_{ij}$ ) певної системи – це набір власних значень матриці оператора кристалічного поля  $V_{ij}$ .

Недоліком КрП є залежність радіальних параметрів від вибору молекулярних осей. Цей недолік стає суттєвим, наприклад, у випадку іона Cu<sup>2+</sup>, оскільки у нього існує доволі широкий набір варіантів оточення. Для інтерпретації такого роду електронних спектрів, доцільно використовувати теорію нормованих сферичних гармонік [5]. Використання моделі НСГ для аналізу отриманих експериментальних даних також дає змогу спростити комп'ютерні розрахунки енергій термів та інших характеристик досліджуваних кристалів [61].

Параметри НСГ (*DQ*, *DS*, *DT*, *DU*, *DV* тощо) не залежать від вибору молекулярних осей. Також вони мають певний теоретико-груповий сенс, що важливо при переході від однієї геометрії до іншої. Вони є параметрами поля лігандів, незалежними від будь-яких припущень щодо типу зв'язку; використовуються припущення тільки щодо типу симетрії [55].

У випадку НСГ можна використовувати єдину таблицю функцій як базисний набір для цілого ряду точкових груп, а ті з функцій, які перетворюються за повносиметричним зображенням групи, в ролі гамільтоніана. Базисні функції, редуковані з похідної групи, можна використовувати при побудові гамільтоніана і як базисний набір підгрупи. Базисні функції для групи октаедра (l=1÷6) протабульовані. Ці функції записують сферичні через зведені гармоніки, які визначаються співвідношенням [5]:

$$C_m^l = \sqrt{(4\pi/(2l+1))} Y_l^m, \tag{4.6}$$

де *Y*<sub>*l*</sub><sup>*m*</sup> – сферичні гармоніки (СГ); *l* – орбітальне квантове число; *m* – проекція орбітального квантового числа.

Таблиці базисних функцій дають змогу легко визначати стани вихідної групи октаедра чи тетраедра, які перетворюються за будь-яким зображенням у цій підгрупі. Гамільтоніани для різних підгруп групи куба та тетраедра мають вигляд [82]:

$$H_G = V + V'$$
для  $G = D_{4h}, C_{4\nu}, D_{2d}(I), D_{2d}(II),$  (4.7)

де:

$$V = DQ |A_{lg}|_{Oh}^{4},$$
  

$$V' = DS |E_{g}(\theta)|_{Oh}^{2} + DT |E_{g}(\theta)|_{Oh}^{4}.$$
(4.8)

Повний набір операторів НСГ, що входять у співвідношення (4.8), наведено в [5, 83]. Матричні елементи операторів НСГ можна отримати прямим обчисленням потрійного інтеграла Шредінгера, як це роблять в теорії КрП.

Зв'язок між параметрами КрП і НСГ у випадку симетрії  $D_{4h}$ [61]:

$$DQ = 6\sqrt{21}Dq_{e_{K_{B.}}} - 7\sqrt{21}Dt/2,$$
  

$$DT = -7\sqrt{15}Dt/2DS = -7Ds,$$
  

$$DQ_{a_{K_{C.}}} = DQ + 2\sqrt{(7/5)}DT,$$
  

$$DQ_{e_{K_{B.}}} = DQ - \sqrt{(7/5)}DT,$$
  

$$DQ = 1/6 [ 4DQ_{e_{K_{B.}}} + 2DQ_{a_{K_{C.}}}],$$
(4.9)

де  $DQ_{e\kappa_{6.}}$   $(Dq_{e\kappa_{6.}})$  – міра величини екваторіального, а  $DQ_{a\kappa_{6.}}$   $(Dq_{a\kappa_{6.}})$  – аксіального поля для  $D_{4h}$ .

Існує низка альтернативних методів, які дають змогу розрахувати енергетичні рівні систем з конфігурацією *d<sup>n</sup>* на основі теореми Вігнера-Еккарта і гамільтоніанів НСГ. Розглянемо метод, який ґрунтується на формалізмі одиничних тензорних операторів.

Одноелектронний тензорний оператор  $T_m$  рангу l з компонентою m виявляє таку ж поведінку, як і СГ  $Y_m^{\ l}$ . Загалом тензорний оператор має вигляд  $T_q^{\ k}$ , де k – ранг, а q – компонента тензорного оператора. Цей оператор може зв'язувати дві хвильові функції, наприклад, дві одноелектронні функції |jm>, де j – деякий кутовий момент: орбітальний (l), спіновий (s) чи повний (j), а m – проекція цього моменту. Матричний елемент можна записати як:

$$\langle j_1 m_1 | T_q^k | j_2 m_2 \rangle = (-1)^{j_1 - m_1} \begin{pmatrix} j_1 k & j_2 \\ -m_1 q & m_2 \end{pmatrix} \langle j_1 | | T^k | | j_2 \rangle.$$
 (4.10)

Це і є математичний вираз для теореми Вігнера-Еккарта [5]. Функції шести змінних у великих дужках відомі як *Зј*-символи [61].

У випадку, що нас цікавить, теорема Вігнера-Еккарта має вигляд:

$$\langle jm|u_q^k|j'm \rangle = (-1)^{j\cdot m} \langle jkj|mqm \rangle \langle j||u^k||j\rangle, \qquad (4.11)$$

де інтеграл ліворуч є одноелектронним матричним елементом, а вираз праворуч містить З*j*-символ [85] і т.з. зведений одиничний матричний елемент, для якого справедливо [5]:

$$\langle j || u^k || j \rangle = \delta(j, j'). \tag{4.12}$$

Одиничний оператор у лівій частині (4.11) зв'язаний з оператором  $C_q^k$  [5]:

$$< l m |C_q^k| l'm^{\diamond} = < l || C^k || l^{\diamond} < l m |u_q^k| l'm^{\diamond},$$

$$(4.13)$$

де:

$$< l \parallel C^{k} \parallel l^{\flat} = (-1)^{l} [(2 l + 1) (2 l' + 1)]^{?} < l k l^{\uparrow} 0 0 0^{\flat}.$$
(4.14)

Комбінуючи (4.11-4.14), отримуємо:

$$< l m |C_q^k| l'm > = (-1)^{l-m} [(2l+1)(2l'+1)]^? < lkl |000> < lkl |mqm > < l||u^k|| l > . (4.15)$$

Для багатоелектронних систем одиничний тензорний оператор можна записати:

$$U_q^{\ k} = u_{q1}^{\ k} + u_{q2}^{\ k} + \dots + u_{qn}^{\ k} = \sum_{i=1}^n u_{qi}^{\ k}$$
(4.16)

де n – число електронів у конфігурації  $l^n$ , а  $u_i$  діє на електрон i. У випадку багатоелектронних іонів теорема Вігнера-Еккарта має вигляд [5]:

$$< l^{n} L M | C_{q}^{k} | l^{n} L'M > = (-1)^{L-M+l} (2 l + 1) < l k l | 0 0 0 > < L k L | M q M > < l^{n} L | | U^{k} | | l^{n} L > . (4.17)$$

Рівняння (4.17) має форму, зручну для побудови секулярних детермінантів систем з будь-якими конфігураціями  $d^n$  і гамільтоніанами, вираженими через компоненти нормованих СГ. Кожен елемент будується з добутків 3*j*-символів і зведених одиничних матричних елементів, які беруть зі стандартних таблиць [84] або розраховують і зберігають у пам'яті комп'ютера [85].

Розглянута методика лягла в основу побудови програмного пакета «CrysTool 2.0» [85]. Базовий підхід (Рис 4.5) та модулі були використані для створення інтерфейсу для користувачів для платформ MacOS (Рис 4.6), iOS. В розроблений програмний Windows. пакет входять модулі опрацювання вхідних даних, модуль обчислення 3*і* символів (Додаток Б), модулі розв'язання секулярних рівнянь та підгонки експериментальних даних до теоретичних. Також в склад програмного пакета входить низка допоміжних файлів, що містять табличні дані приведених матричних елементів [85].



Рис 4.5. Блок-схема програмного пакета «CrysTool 2.0» для аналізу спектрів поглинання.



Рис 4.6. Інтерфейс програмного пакета «CrysTool 2.0» для системи MacOS.

Програмний пакет володіє широкими можливостями інтерпретації оптичних спектрів різного роду хімічних сполук, і є хорошою альтернативою більш вартісним і складним структурним методам при аналізі параметрів структури хромофорних груп.

4.3 Аналіз температурної еволюції структури хромофорних груп у кристалах IPACCC із застосуванням теорії кристалічного поля і моделі нормованих сферичних гармонік

З Рис. 4.7 видно, що смуги поглинання помітно зміщуються зі зміною температури, що відображає температурну еволюцію параметра кристалічного поля Dq. Проте, для симетрії  $D_{4h}$ , необхідно ввести радіальні

параметри *Ds* i *Dt*, які відносяться до членів другого порядку, що визначають величини екваторіального і аксіального кристалічних полів [61].



Рис. 4.7. Температурна еволюція максимумів смуг поглинання *А-D*, отримана при поляризації світла *E*||*b*.

На вже згадуваних залежностях (Рис. 4.7) помітні різкі зміни вище від температури  $T_2$ = 293 К та в околі  $T_1$ = 358 К. Ці аномалії можна пов'язати з фазовими переходами.

За допомогою програмного пакета «CrysTool 2.0» зі спектрів отримано більш детальну інформацію про температурні зміни параметрів, які характеризують енергетичні стани та просторову будову досліджуваних кристалів. Температурні залежності усереднених довжин зв'язків Cu–Cl у екваторіальній площині (*a* (Cu–Cl)) і аксіальному напрямі (*b* (Cu–Cl)) обчислені за допомогою пакета «CrysTool 2.0» [85] (Рис. 4.8 та Рис. 4.9), є найцікавішими з погляду вивчення особливостей кристалічної структури.



Рис. 4.8. Температурні залежності відстаней Си–Сl для октаедра I у екваторіальній площині (*a*) і в аксіальному напрямі (*b*).



Рис. 4.9. Температурні залежності відстаней Си – Сl для октаедра II у екваторіальній площині (*a*) і в аксіальному напрямі (*b*).

Температурні залежності параметрів кристалічного поля *Ds* та *Dt* (Рис. 4.10 та Рис. 4.11) дають інформацію про температурну еволюцію ступеня спотворення поліедра [5, 61].

Невеликі, але помітні аномалії значень a, b та інших параметрів чітко вказують на точки ФП при  $T_1$  і  $T_2$ . Вони відображають зміну ступеня тетрагонального спотворення обох типів октаедрів. У проміжній фазі II ( $T_1$ - $T_2$ ) октаедр I характеризується мінімальним тетрагональним спотворенням, а октаедрам II притаманне збільшення усіх метал-галогенних відстаней порівняно з іншими фазами [61].



Рис. 4.10. Температурні залежності параметрів кристалічного поля *Dq*, *Ds*, *Dt* для октаедра I.



Рис. 4.11. Температурні залежності параметрів кристалічного поля *Dq*, *Dt*, *Ds* для октаедра II.

зв'язків N—H…CI. Розглядаючи роль водневих необхідно пам'ятати, що вони утворені тільки за участю аксіальних атомів хлору [88]. Зміни ступеня тетрагонального спотворення обох типів октаедрів дуже добре корелюють з відповідними температурними залежностями параметрів кристалічного поля (Рис. 4.10 та Рис. 4.11). Що більше, можна відзначити, одного з параметрів ЩО зростання супроводжується зменшенням іншого, і навпаки, у цілому досліджуваному діапазоні [89, 90].

З іншого боку, цікаво відзначити, що значення відстаней *a* та *b*, отримані завдяки доволі простим теоретичним моделям, дуже добре корелюють з даними рентгеноструктурних досліджень кристала IPACC [15].

При аналізі залежностей, наведених на Рис. 4.8-4.11 необхідно враховувати, що розмір символів відповідає похибці у визначенні аналізованих параметрів.

4.4 Порівняльний аналіз природи електрон-фононної взаємодії та особливостей температурної еволюції краю оптичного поглинання в кристалах IPACC і IPACCC

На Рис. 4.12 наведено абсорбційні спектри кристалів ІРАССС в області краю поглинання. Піки, що спостерігаються в діапазоні енергій, вищих за 2,9 еВ (250-470 нм), можуть бути віднесені до переходів перенесення заряду (ПЗ)  $Cl3p \rightarrow Cu3d$ . В області довжин хвиль  $\lambda < 250$  нм в ІРАССС, як і у ІРАСС (Рис. 4.1), спостерігається край власного поглинання, сформований електронними переходами  $Cl3p \rightarrow Cd5s$ , які будуть детально проаналізовані далі [86].



Рис. 4.12. Абсорбційні спектри кристала ІРАССС, отримані при кімнатній температурі для поляризацій світла *E*||*a*, *E*||*c* та у неполяризованому світлі.

Край власного поглинання в IPACCC не виявляє помітного плеохроїзму (Рис. 4.12). Водночас як інтенсивність, так і положення смуг ПЗ більшою мірою виявляють залежність від поляризації світла [86].

Присутність домішки Cu<sup>2+</sup> у кристалах IPACCC може істотно вплинути на характер і силу EФВ. Саме тому дослідження температурної еволюції краю поглинання у згаданих кристалах доцільно розглядати як цікаву самостійну наукову проблему. Вона залишається важливою для фізики діелектриків, насамперед, завдяки різноманітності спроб пояснити появу низькоенергетичного «хвоста» крайової смуги в різних кристалах.

У роботі [1] з використанням моделі Сумі-Тойозави [91] встановлена низка закономірностей ЕФВ для кристалів типу А<sub>2</sub>ВХ<sub>4</sub> з алкіламін-катіоном. Зокрема, показано що сила ЕФВ обернено пропорційна до  $\sigma_0$ , і залежить від природи крайових смуг поглинання. Мале значення  $\sigma_0$  притаманне смугам, відповідають автолокалізованим екситонам. 3 іншого боку, що низькоенергетична ділянка краю поглинання може формуватися переходами перенесення заряду (ПЗ)  $Cl3p \rightarrow Me3d$  або переходами  $Cl3p \rightarrow Me4s$  (Me5s). У цьому випадку сила ЕФВ і, відповідно, ступінь розмиття краю поглинання є значно нижчими. Результати аналізу, отримані в рамках цієї роботи, можна співставити із закономірностями, сформульованими у роботі [1], і на основі цього зробити висновки про природу і кількісні параметри ЕФВ у кристалах **ІРАСС та ІРАССС.** 

У випадку кристалів ІРАСС відносно незначне розмиття краю оптичного поглинання (Рис. 4.1) свідчить про те, що у його формуванні не беруть участь автолокалізовані екситони, на відміну від цілої низки інших кристалів з алкіламонієвими катіонами, яким притаманне істотно більше розмиття краю [91, 92]. Зважаючи на це, доцільно зробити висновок, що край поглинання формується при енергіях, вищих за 5,15 еВ, переходами  $Cl3p \rightarrow Cd5s$ , в які можуть бути залучені вільні екситони [1, 91]. Це

припущення підтверджується детальним аналізом виконання правила Урбаха (1.6) у різних фазах кристала ІРАСС [86].



Рис. 4.13. Залежності  $\ln \alpha$  від енергії фотонів для кристалів ІРАСС та ІРАСС в околі краю власного поглинання, для різних напрямів поляризації світла для температур ( $T > T_2$ ) (а, в, д) та ( $T < T_2$ ) (б, г, е).

На Рис. 4.13 для порівняння наведені залежності  $\ln(\alpha)$  від енергії фотонів для вихідного і легованого міддю кристалів – ІРАСС та ІРАССС. Для всіх температур в області вимірювань залежності лінійні, що свідчить про експоненціальну залежність  $\alpha(\hbar\omega)$ . У обох фазах кристала ІРАСС, що лежать вище і нижче від ФП при  $T_2$ , виконується емпіричне правило Урбаха, однак точки перетину кривих – різні.

Аналогічна ситуація притаманна і кристалу ІРАССС. Єдиним винятком є випадок високотемпературної фази II кристала ІРАССС для поляризації E||a, у якій не спостерігався перетин відповідних прямих в одній точці. Така поведінка може бути зумовлена частковим перекриванням краю поглинання з близько розташованою смугою перенесення заряду [86].

Варто також відзначити, що низькоенергетичний край потужної смуги перенесення заряду у легованих міддю кристалах також описується емпіричним правилом Урбаха. Як видно з Рис. 4.14, у випадку залежностей  $ln(\alpha)$  теж спостерігається єдина для кожної фази точка перетину прямих, проте вона істотно зміщена в бік нижчих енергій порівняно з краєм власного поглинання.

3 тангенса кута нахилу прямолінійних залежностей, зображених на Рис.4.13 і Рис. 4.14, можна визначити параметр *σ* для певної температури [86]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{\Delta(\ln k)}{\Delta(\hbar\omega)} k_{\rm B} T. \tag{4.18}$$

Його температурна залежність разом з ізоабсорбційною залежністю від температури енергії E', що відповідає сталому значенню  $\alpha$ , повинні бути чутливими до фазових переходів. Незважаючи на певну суб'єктивність у визначенні E', цей параметр, як мінімум опосередковано, відображає енергетичне положення краю поглинання. З іншого боку, параметр  $\sigma(T)$  є

об'єктивною характеристикою, яку можна використати для визначення роду ФП [86].



Рис. 4.14. Залежності  $\ln \alpha$  від енергії фотонів для кристала ІРАССС в околі смуги перенесення заряду для поляризації світла  $E \parallel a$  та температур: а)  $(T > T_2)$ ; б)  $(T < T_2)$ .

Ізоабсорбційна температурна залежність енергії E' демонструє чітко виражену аномалію в точці фазового переходу  $T_2$ = 293 К тільки для краю смуги перенесення заряду в ІРАССС (Рис. 4.15). Водночас, відповідні залежності для краю власного поглинання виявились практично нечутливими до цього переходу у випадку обох кристалів (Рис. 4.15) [86].

Як видно з Рис. 4.16, температурна залежність  $\sigma(T)$  виявляє помітну зміну нахилу в околі  $T_2$ = 293 К тільки для ІРАССС – як у випадку краю власного поглинання, так і краю смуги ПЗ для світла, поляризованого вздовж кристалографічної осі *а*. Відсутність помітної аномалії для інших залежностей, які відповідають краю власного поглинання у кристалах ІРАСС та ІРАССС (поляризація E||c), свідчить про те, що характер ЕФВ у цьому випадку помітно не змінюється при фазовому переході [86].



Рис. 4.15. Температурна залежність енергії *E*', що відповідає фіксованим значенням коефіцієнта поглинання, для краю власного поглинання (а) та смуги перенесення заряду (б).

Загалом, залежності, зображені на Рис. 4.15 і Рис. 4.16, виявляють більш виражені аномалії у точці фазового переходу  $T_2$  для IPACCC, ніж у випадку нелегованого кристала. Це свідчить про те, що характер і параметри ЕФВ зазнають більш істотних змін при цьому ФП саме у кристалі, легованому міддю [86]. Детальнішу інформацію про ці зміни можна зробити на основі параметрів, отриманих з аналізу правила Урбаха.



Рис. 4.16. Температурні залежності параметра  $\sigma(T)$  для краю власного поглинання (а) та краю смуги перенесення заряду (б).

Розраховані на основі апроксимації залежності  $\sigma(T)$  ефективні частоти (хвильові числа) фононів, що беруть участь у формуванні краю, і константи  $\sigma_0$ , наведені у Табл. 4.1.

Зазвичай енергію  $\hbar \omega_0$  представляють у вигляді хвильового числа, яке вимірюється в см<sup>-1</sup>, для того, щоб мати змогу порівняти цю величину з хвильовими числами, які відповідають реальним фононам, і можуть бути отримані методами коливної спектроскопії [92].

З Табл. 4.1 видно, що ефективні значення хвильових чисел фононів, які беруть участь в ЕФВ, дуже близькі до відповідних значень внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу і скелетних або трансляційних коливань катіона ІРА. Встановлено, що низькоенергетичний край смуги перенесення заряду у фазах ІІ і ІІІ для ІРАССС формується за участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу [92]. Такий результат є цілком закономірний, оскільки процес перенесення заряду відбувається саме в межах цього комплексу [86].

	Температура	lnα <sub>0</sub>	<i>E</i> <sub>0,</sub> [eB]	$\tilde{v}_0$	σ <sub>0</sub>	Ідентифікація
	[K]			, [см <sup>-1</sup> ]		фононів
ІРАСС <i>Е</i>    <i>а</i> (край власного поглинання)	255-294	19,9	6,40	485	0,535	C-C-N
	294-353	16,4	6,14	155	0,394	v <sub>2</sub> Me-Cl
ІРАССС <i>Е</i>    <i>а</i> (край власного поглинання)	255-293	11,9	6,06	157	0,247	v <sub>2</sub> Me-Cl
	293-355	-	-	-	-	
ІРАССС <i>Е</i>    <i>с</i> (край власного поглинання)	255-293	13,2	6,34	335	0,266	v <sub>3</sub> Me-Cl
	293-355	11,51	6,12	75	0,228	Граткові С-С-N
IPACCC <i>E</i>    <i>a</i> (край смуги перенесення заряду)	255-295	5,64	3,30	267	0,155	$v_1$ Cu-Cl
	293-355	5,49	3,28	338	0,164	v <sub>3</sub> Cu-Cl

Таблиця 4.1. Параметри правила Урбаха для кристалів ІРАСС і ІРАССС.

Що стосується краю власного поглинання в ІРАССС, то він формується за участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу у фазі III і трансляційних коливань катіона ІРА у фазі II (E||c). З іншого боку, для кристалів ІРАСС, навпаки, основну роль у формуванні краю поглинання у фазі II відіграють коливання скелета органічної групи (ССN), а у фазі III – внутрішні коливання метал-галогенного комплексу [86].

Незважаючи на виявлені аналогії у розрахованих значеннях ефективних енергій фононів, для обох порівнюваних кристалів спостерігалися істотні відмінності у значеннях  $\sigma_0$  (Табл. 4.1).

Нелеговані кристали характеризуються істотно вищими значеннями константи  $\sigma_0$ , що свідчить про меншу силу ЕФВ, аніж у легованих кристалах. Варто також відзначити, що на відміну від споріднених кристалів з родини A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> з водневими зв'язками, яким притаманні дуже великі значення сили ЕФВ завдяки участі у формування краю автолокалізованих екситонних станів, обидва досліджувані кристали характеризуються незначним ступенем розмиття краю поглинання. Очевидно, це зумовлено специфікою електронних переходів у притаманних їм складних метал-галогенних поліаніонах  $[Me_3Cl_{10}]^{4-}$  на відміну від випадку кристалів з родини  $A_2BX_4$ , яким притаманні відносно прості тетраедричні чи октаедричні комплекси [86].

#### Висновки до розділу 4

1. Розроблено програмне забезпечення, яке дає змогу на основі спектральних даних аналізувати низку важливих фізико-хімічних параметрів кристалів з комплексами іонів перехідних металів з довільною електронною конфігурацією зовнішньої оболонки при симетріях кристалічного поля  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{2v}$ .

2. Для спектрів поглинання кристала ІРАССС, отриманих при кімнатній температурі для різних поляризацій падаючого світла, характерний

чіткий плеохроїзм, пов'язаний зі спотворенням координації іона Cu<sup>2+</sup>. Край поглинання кристала IPACCC у видимій області пов'язаний з електронним переходом між молекулярними орбіталями, насамперед між Cl<sup>-3</sup>*p*-орбіталями валентної зони та Cu<sup>2+</sup>3*d*-орбіталями. При нижчих енергіях спостерігають широкі інтенсивні смуги, пов'язані з внутрішньоіонними переходами в Cu<sup>2+</sup> у полі низької симетрії.

3. Отримані результати добре узгоджуються з попередніми дослідженнями вихідних кристалів ІРАСС. Впровадження у їхню структуру іонів  $Cu^{2+}$  супроводжується зміщенням температур фазових переходів (особливо істотне зміщення відповідає фазовому переходу при  $T_1$ ).

4. На основі аналізу отриманих спектрів поглинання можна зробити висновок, що структура ІРАССС є близькою до структури вихідного кристала ІРАСС без домішки міді. При цьому аніонний комплекс володіє такою ж симетрією і складається із трьох «метал-галогенних» октаедрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів. У проміжній фазі II ( $T_1$ - $T_2$ ) октаедр I характеризується мінімальним тетрагональним спотворенням, а октаедрам II притаманне збільшення усіх метал-галогенних відстаней порівняно з іншими фазами. Отримані значення метал-галогенних відстаней корелюють з рентгеноструктурними даними. Вони в середньому більші на 1-5 % порівняно з вихідним кристалом. Причиною таких відмінностей є статистичне заміщення іонів кадмію у вихідних кристалах іонами міді у досліджуваних твердих розчинах.

5. Проведені дослідження виявили істотний вплив легування іонами  $Cu^{2+}$ на ЕФВ і температурну еволюцію краю оптичного поглинання у кристалах ІРАСС. Завдяки цій взаємодії у фазах II та III кристалів ІРАСС і ІРАССС низькоенергетичний «хвіст» краю поглинання і смуги перенесення заряду (для ІРАССС) описується емпіричним правилом Урбаха. Єдиним виключенням є фаза II у кристалі ІРАССС для поляризації світла вздовж *a*, де не спостерігалась точка перетину для прямих  $ln(\alpha) = f(E)$ . Така поведінка

пов'язана з перекриванням краю власного поглинання та смуги перенесення заряду.

6. Виявлено що параметри, розраховані на основі аналізу емпіричного правила Урбаха, виявляють аномалії в точці ФП *T*<sub>2</sub>, які є більш виражені для ІРАССС, ніж для ІРАСС, що свідчить про істотніші зміни ЕФВ для кристалів, легованих міддю.

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

8. Продемонстровано, що часткове заміщення іонів кадмію бонами міді супроводжується помітним зростанням сили ЕФВ, яка є обернено пропорційною до константи  $\sigma_0$ . На основі розрахованих значень  $\sigma_0$  та класифікації, наведений у роботі [40], край власного можна пов'язати з переходами  $Cl3p \rightarrow Cd5s$ .

## РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО КАТІОН-АНІОННОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОЇКІВ А<sub>2</sub>CoX<sub>4</sub> (X=Cl, Br) З АЛКІЛАМІН-КАТІОНОМ

5.1. Прояв особливостей структури і фазових переходів в температурній еволюції абсорбційних спектрів кристалів (NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>

Як видно з Рис 5.1, темно-синє забарвлення кристалів  $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4$  (DMACC) насамперед зв'язане з наявністю в їхньому спектрі поглинання потужних смуг в області 13500-23000 см<sup>-1</sup>, які відповідають внутрішнім електронним переходам конфігурації  $3d^7$  іона Co<sup>2+</sup>. Розташування смуг поглинання є характерним для іона кобальту в тетраедричному оточенні. При вищих енергіях спостерігається різке збільшення коефіцієнта поглинання [87], яке можна віднести до краю смуги перенесення заряду ліганд-метал [5].



Рис. 5.1. Спектр поглинання кристала DMACC, отриманий при температурі 293 К.
При аналізі електронних переходів з основного стану на збуджені рівні конфігурації  $3d^7$  потрібно враховувати несиметричність широких смуг. Можна припустити, що вони є суперпозицією вужчих смуг, що описуються гаусівськими контурами. Розбиття смуг на контури можна провести з допомогою програмного пакета OriginPro 8.1, при цьому кількість контурів має бути мінімальною, а результуюча обвідна повинна максимально точно збігатися з експериментальним спектром.

Найінтенсивніші смуги поглинання доцільно віднести до дозволених за спіном переходів. Пік 3 в околі 15125 см<sup>-1</sup> можна віднести до дозволеного правилами відбору переходу з основного рівня  ${}^{4}A_{2}({}^{4}F)$  на рівень  ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$  [87] (Рис. 5.2). Звичайно, дійсна симетрія комплексу CoCl<sub>4</sub> у кристалах такого типу є нижчою від тетраедричної, отже появу смуг 2 і 4 можна трактувати як наслідок розщепленням рівня  ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$  в КрП. Однак необхідно враховувати те, що в порівняно великих кристалічних полях зазначений терм змішується з термом  ${}^{2}G$ . У такому випадку смуги 2 і 4 доцільно віднести до переходів на рівні  ${}^{2}A_{l}({}^{2}G)$  і  ${}^{2}T_{1}({}^{2}G)$ . І, хоча такі переходи заборонені за спіном, вони можуть запозичувати інтенсивність від дозволеної смуги 3 за значного змішування термів  ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$  і  ${}^{2}G$  [87].



Рис. 5.2. Розбиття смуги поглинання кристала DMACC на елементарні контури в області 12000 – 19000 см<sup>-1</sup>.

Це явище можна пояснити так. Оскільки оператор дипольного моменту не залежить від спінових змінних, переходи зі зміною спіну в принципі заборонені. Однак спін-орбітальна взаємодія може змішувати спінові моменти з орбітальними [5]. І тоді два стани з номінально різними спінами можуть мати однакову симетрію у подвійній групі і, отже, змішуватися. Це зумовлює прояв заборонених за спіном переходів, наприклад, як у нашому випадку, з квартетного стану на компоненту  $M_s=0$  змішаного квартетдублетного стану. За теорією збурень першого порядку можна отримати аналітичний вираз для сили диполя такого переходу.

Розглянемо випадок розташування іона Co<sup>2+</sup> у полі лігандів з симетрією  $T_d$ . Перехід між двома спіновими квартетами – основним станом <sup>4</sup>F і збудженим <sup>4</sup>P – дозволений і характеризується силою диполя  $D_{FP}$ . Розглянемо також третій стан – спіновий дублет <sup>2</sup>G, симетрія якого дозволяє йому змішуватися з квартетом <sup>4</sup>P завдяки спін-орбітальній взаємодії. З урахуванням цього змішування хвильова функція дублета модифікується до вигляду [87]:

$$|{}^{2}G' > = |{}^{2}G > + [\langle {}^{2}G|H|^{4}P \rangle / |(E_{G} - E_{P})|] |^{4}P \rangle,$$
(5.1)

де H – оператор спін-орбітальної взаємодії. Дипольна сила  $D_{FG}$  переходу між <sup>4</sup>F і незмішаним станом <sup>2</sup>G дорівнює нулю за ортогональністю спінових функцій. Однак, беручи до уваги змішування, отримаємо [87]:

$$D_{FG} = [\langle 2G|H|^4 P \rangle / |(E_G - E_P)|] D_{FP}.$$
(5.2)

З (5.2) випливає, що у випадку змішування двох збуджених станів, перехід на один з яких є спіново-дозволеним, а на другий – забороненим, відбуватиметься досить значне «перекачування» інтенсивності, яка визначається дипольним моментом переходу, від дозволених до заборонених

за спіном переходів. Однак саме дозволеним переходам відповідатимуть смуги максимальної інтенсивності. Оскільки збуджений терм <sup>2</sup>*H* в тетраедричному полі є сумішшю чотирьох близько розміщених рівнів <sup>2</sup>*T*<sub>1</sub>, <sup>2</sup>*E*, <sup>2</sup>*T*<sub>1</sub>, <sup>2</sup>*T*<sub>2</sub>[1], індивідуальна ідентифікація відповідних електронних переходів є ускладненою (Рис.5.3).



Рис. 5.3. Розбиття смуг у спектрі поглинання кристала DMACC на елементарні контури в області 18000 – 23000 см<sup>-1</sup>.



Рис. 5.4. Розбиття смуг у спектрі поглинання кристала DMACC на елементарні контури в області 22000 – 34000 см<sup>-1</sup>.

Водночас спостерігається розщеплення рівнів  ${}^{2}D$  та  ${}^{2}F$ , в тім числі, додаткове розщеплення рівня  ${}^{2}T_{2}({}^{2}F)$  (Рис.5.4), а це означає, що симетрія комплексу нижча від тетраедричної [87].

Ідентифікація смуг поглинання, що відповідають конкретним електронним переходам, наведена в Таблиці 5.1.

№ смуги	Положення максимуму, см <sup>-1</sup>	Ідентифікація смуг з <sup>4</sup> Аз( <sup>4</sup> F)		
1		$^{2}E(^{2}G)$		
2	14320	$^{2}T_{1}(^{2}G)$		
3	15125	${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$		
4	16310	${}^{2}A_{1}({}^{2}G)$		
5	18250	$^{2}T_{2}(^{2}G)$		
6	18935			
7	19445	$^{2}\mathrm{H}(^{2}\mathrm{T}_{1},^{2}\mathrm{T}_{2},$		
8	22355	${}^{2}\mathrm{E},{}^{2}\mathrm{T}_{1})$		
9	24240	$^{2}T_{2}(^{2}D)$		
10	24725	$^{2}\mathrm{E}(^{2}\mathrm{D})$		
11	26520	$^{2}A_{2}(^{2}F)$		
12	30870	$^{2}T_{2}(^{2}F)$		
13	32425	${}^{2}T_{1}({}^{2}F)$		
$Dq$ , см $^{-1}$	457			
$B, \operatorname{cm}^{-1}$	628			
С, см <sup>-1</sup>	2674			
<i>r</i> , Å	2,589			

Таблиця 5.1. Ідентифікація смуг поглинання та енергетичні параметри кристала DMACC при 293 К.

Зупинимося на порядку розрахунку енергетичних спектрів на найпростіших системах  $d^1$  і  $d^2$ . З врахуванням так званого «діркового формалізму» такі розрахунки можна використати і для визначення параметрів систем  $3d^9$  і  $3d^7$ , характерних для досліджуваних кристалів з Me = Cu, Co.

Для використання загальної методики до систем з будь-якою симетрією потрібно застосувати рівняння (4.17). У випадку розрахунку енергетичних рівнів іона з конфігурацією  $d^1$  в оточенні з симетрією  $D_{4h}$  [5, 46], терм  $^2D$  цього іона містить 10 станів (5 орбітальних × 2 спінові). Оскільки оператор поля лігандів не впливає на спінові змінні, останніми у відсутності спінорбітальної взаємодії можна знехтувати. П'ять орбітальних станів задають п'ятьма величинами |*L*, *M<sub>L</sub>*>, а саме [5]:

$$|22\rangle, |21\rangle, |20\rangle, |2-1\rangle, |2-2\rangle,$$
 (5.3)

де *L* – азимутальне, а *M<sub>L</sub>* – магнітне квантові числа для відповідного іона.

Загалом, задача полягає у знаходженні матричних елементів оператора Гамільтона в базисі цих п'яти станів за допомогою теореми Вігнера-Еккарта. Потім отриману матрицю 5×5, елементи якої виражені через DQ, DS i DT, діагоналізують, унаслідок чого отримують п'ять енергетичних рівнів. Проте, оскільки в наближенні НСГ хвильові функції для будь-якої точкової групи можна виразити через функції, симетризовані щодо групи обертання  $R_3$ , простіше використати базисні функції, які мають правильні властивості симетрії в аналізованій групі  $D_{4h}$ . Такими функціями є дійсні d-орбіталі, виражені через  $|L,M_L>$ . У цьому базисі секулярний детермінант 5×5 розпадається на п'ять блоків  $1 \times 1$ , завдяки чому співвідношення (4.17) дає відразу енергії рівнів без діагоналізації матриць. Обчисливши окремо матриці операторів, що відповідають параметрам *DQ*, *DS*, *DT*, їх можна буде запам'ятати у файлі ЕОМ і використовувати в подальших розрахунках [85].

Процедура розрахунку енергетичного спектра для іонів з конфігурацією  $d^n$  (n > 1) багато в чому аналогічна. На прикладі станів S=1 іонів з конфігурацією  $d^2$  у тетрагональному полі з симетрією  $D_{4h}$  проілюструємо використання теореми Вігнера-Еккарта для визначення рівнів енергії багатоелектронних систем [5].

Перш ніж перейти до конкретного розрахунку, перелічимо його основні етапи. Є тридцять електронних станів з S=1 (з 30-ти можливих функцій  $|L, M_L, S, M_S >$  термів  ${}^{3}P$  і  ${}^{3}F$ ), що формують три еквівалентні набори з  $M_S=1$ , 0, -1, у кожному з яких міститься 10 функцій  $|L, M_L >$ . Оскільки оператори поля лігандів на спін не впливають, при відсутності спінорбітальної взаємодії усі три набори мають однакові енергії. Отож можна обмежитись тільки одним таким набором. Загалом, задача полягає в побудові секулярного детермінанта 10×10 в базисі функцій  $|L, M_L >$  шляхом сумування матричних елементів усіх членів гамільтоніана  $D_{4h}$ . Потім матриця діагоналізується, унаслідок чого можна знайти рівні енергій як функції DQ, DS, Dt та B.

Базисні функції зображення  $D_{4h}$ , редуковані з групи симетрії вільного іона  $R_3$  та октаедра  $O_h$ , можна записати через лінійні комбінації функцій  $|L,M_L>$ . Це дає змогу використати наближення НСГ, в якому функції, редуковані з  $R_3$ , є симетризованими щодо всіх підгруп у ланцюгу від  $O_h$  до  $C_{2\nu}$ . Якщо лінійні комбінації використати як базис, то матриця 10×10 розпадеться на два еквівалентні блоки 3×3 ( $E_g$ ), блок 2×2 ( $A_{2g}$ ) і два блоки 1×1 ( $B_{1g}, B_{2g}$ ) [85].

На цьому етапі необхідно побудувати матриці операторів  $C_q^k$  для функцій  $|L,M_L>$  конфігурації  $d^2$ . Ця процедура аналогічна використаній для

випадку конфігурації  $d^1$ . Єдина розбіжність полягає в тому, що зведені одиничні матричні елементи тепер не рівні одиниці. В базисі станів з S=1 для нашого значення k існують три таких зведених матричних елементи [5]:

$$< d^{23}F ||U^k|| d^{23}F>, < d^{23}F ||U^k|| d^{23}P>, < d^{23}P ||U^k|| d^{23}P>,$$
 (5.4)

величини яких протабульовані і записані у файл на комп'ютері. Розглянемо деякі характерні елементи. Наприклад, для елемента <3 1  $|C_0^2|$  1 1> матриці $C_0^2$  за допомогою теореми Вігнера-Еккарта маємо [55]:

$$<\!\!d^{2}LM_{L}||C_{0}^{2}||d^{2}LM_{L} \leq <\!\!31||C_{0}^{2}||11> =$$
$$=(-1)^{2}(2\times 2+1) \leq 222|000 \leq <\!\!321|-101 \geq \times <\!\!d^{23}F||U^{2}||d^{23}F \geq -0,27994.$$
(5.5)

Один з елементів матриці  $[C_4^4 + C_4^4]$  становить:

$$< d^{2}LM_{L} || C_{4}^{4} || d^{2}LM_{L} > = < 3.1 || C_{4}^{4} || 3.3 > = -0,30861.$$
 (5.6)

Для матриці  $C_2^4$ :

$$< d^{2}LM_{L} || C_{2}^{4} || d^{2}LM_{L} > = < 1.1 || C_{2}^{4} || 3.1 > = -0,18443.$$
 (5.7)

Аналогічно будують усі матриці для конфігурації  $d^2$ . Після множення цих матриць на відповідні коефіцієнти, що входять у гамільтоніан  $D_{4h}$ , отримують матриці *DQ*, *DS*, *DT* гамільтоніана НСГ. Ці розрахунки аналогічні до наведених вище для конфігурації  $d^1$ . Використовуючи хвильові функції дійсних орбіталей, які зашифровано розташовано у файлі на ЕОМ, і отримані матриці *DQ*, *DS*, *DT*, можна знайти матрицю для конфігурації  $d^2$ , розбиту на блоки [85].

Матриці енергій для високоспінових станів конфігурації  $d^2$  при інших типах симетрії отримуються аналогічно за допомогою відповідних гамільтоніанів типу (4.7-4.8). Відповідно до діркового формалізму ці матриці також можна використовувати для високоспінових комплексів з конфігурацією  $d^7$ . Більше того, після множення всіх радіальних інтегралів, крім *B*, на -1, вони стають придатними для розрахунків енергетичних рівнів високоспінових станів систем з конфігураціями  $d^3$  і  $d^8$ . Оскільки матриці для конфігурації  $d^1$  придатні також для високоспінових станів конфігурацій  $d^4$ ,  $d^6$ і  $d^9$ , викладена вище теорія практично вичерпує основні випадки. Цю теорію можна використовувати як для октаедричних, так і для тетраедричних комплексів [5].

На підставі викладених вище принципів розрахунку і наявних експериментальних даних про електронні переходи з використанням розробленого програмного пакета [85] визначено параметри теорії КрП і моделі НСГ, а також параметри Рака подані в табл. 5.1 [87].

Кристалу DMACC притаманні фазові переходи при температурах T=263 К і T=238 К відповідно у сегнетоелектричну і сегнетоеластичну фази [55], які з урахуванням температурного гістерезису переходу близькі до відповідних температур, виявлених у роботі [18]. Тому особливо цікавим є дослідження температурної зміни спектру поглинання (Рис 5.5) [87].



Рис. 5.5. Температурна еволюція спектру поглинання кристала DMACC, отриманого в неполяризованому світлі.

Спостерігаються незначні зміни смуг поглинання з температурою (Рис 5.5), переважно зменшення їхньої інтенсивності зі зниженням температури і незначне зміщення у бік вищих енергій. Оскільки при вимірюваннях складно зафіксувати максимум смуги що відповідає переходу на рівень  ${}^{4}T_{1}({}^{4}P)$ , можливо провести лише якісний аналіз змін, що відбуваються при зниженні температури.

Розглянемо детальніше температурну еволюцію коефіцієнта поглинання, при фіксованому значенні хвильового числа 17340 см<sup>-1</sup> (Рис 5.6). На цій залежності спостерігається злам в околі 238 К, який можна пов'язати з сегнетоеластичним фазовим переходом [87]. Крім цього варто відзначити появу смуги поглинання при пониженні температури у близькій області спектру (Рис 5.5), яку можна пов'язати зі збільшенням величини кристалічного поля, а отже, з деформацією комплексу.



Рис. 5.6. Температурна еволюція коефіцієнта поглинання кристала DMACC при  $\lambda = 17340$  см<sup>-1</sup>.

Найпомітніші зміни спостерігалися для смуги, що відповідає переходу на один з рівнів, на які розщеплюється терм <sup>2</sup>Н. Для цієї смуги спостерігається зміщення у бік вищих енергій при охолодженні (Рис. 5.7) [87].



Рис. 5.7. Температурна еволюція смуги поглинання, що відповідає електронному переходу на один з рівнів терма <sup>2</sup>Н.

Крім цього на цій залежності спостерігається злам в області 238 К та аномалія в області 263 К. Варто відзначити, що саме при цих температурах раніше спостерігалися фазові переходи, що обмежують сегнетоелектричну фазу [55]. Зміщення смуг поглинання, а також появу нових смуг при пониженні температури можна пов'язати зі збільшенням величини кристалічного поля і збільшенням деформації комплексу, що означає пониження симетрії та зміну відстаней метал-ліганд [87].

# 5.3. Вплив катіон-аніонного заміщення на спектри кристалічного поля і особливості структури кристалів групи A<sub>2</sub>CoX<sub>4</sub> (X= Cl, Br)

Ізоморфне заміщення органічного катіона істотно впливає на величину і симетрію КрП. Однак, при порівнянні кристалів необхідно враховувати не тільки розміри чи молекулярну масу катіона, але і його симетрію, а також особливості взаємодії з метал-галогенним комплексом. Дійсно, структура кристалів з тетраалкіламін-катіоном складається з практично ізольованих органічних і метал-галогенних груп, що не мають істотного дипольного моменту. З іншого боку, в кристалах з диалкіламінкатіоном органічні групи асиметричні і володіють дипольним моментом. Більше того, вони зв'язані з іонами хлору водневими зв'язками N-H...Cl, які значною мірою впливають на деформацію метал-галогенного комплексу.

Кристал	$(NH_2(C_2H_5)_2)_2$	$(N(C_2H_5)_4)_2$	$(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_2Br_2$	$(NH_2(CH_3)_2)_2$	$(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$
	$CoCl_4$	$CoCl_4$	(TEACCB-2)	$CoCl_4$	(TMACC)
	(DEACC)	(TEACC)		(DMACC)	
		314 К			
Dq, cm <sup>-1</sup>	450	330	190	457	513
<i>B</i> , см <sup>-1</sup>	665	630	725	628	518
<i>С</i> , см <sup>-1</sup>	2615	2545		2674	2712
<i>r</i> , Å	2,609	2,783		2,584	2,535

Таблиця 5.2. Енергетичні параметри кристалів групи A<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>.

Враховуючи сказане, доцільно аналізувати вплив ізоморфного заміщення у сполуках з одним типом організації кристалічної структури. Зокрема, можна зазначити, що при однаковій температурі *Dq*(TEACC)<*Dq*(TMACC), а *Dq*(DEACC)<*Dq*(DMACC). Отже, збільшення молекулярної маси органічного катіона при ізоморфному заміщенні в кристалах групи A<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> супроводжується зменшенням величини КрП [37]. Аналогічні наслідки спричинює і збільшення розмірів аніона при заміні хлору на бром (Табл. 5.2) [62, 87].

#### Висновки до розділу 5

Результати, отримані на основі аналізу температурної еволюції абсорбційних спектрів кристалів типу A<sub>2</sub>CoX<sub>4</sub> з використанням теорії кристалічного поля та моделі нормованих сферичних гармонік засвідчили що:

1. Комплексам іонів Co<sup>2+</sup> у кристалах DMACC притаманна симетрія  $D_{2d}$ , яка є результатом деформації тетраедричного поля. Аномалії оптикоспектральних параметрів підтверджують наявність фазових переходів в околі температур *T*=263 та 238 К, що обмежують сегнетоелектричну фазу.

2. Величини параметрів кристалічного поля та параметрів Рака істотно залежать від ізоморфного катіонного заміщення, а саме збільшення молекулярної маси органічного катіона і неорганічного аніона при ізоморфному заміщенні в кристалах групи A<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> супроводжується зменшенням величини КрП.

3. Розраховані відстані метал-ліганд у досліджуваних кристалах родини A<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> добре узгоджуються з даними рентгеноструктурного аналізу [18].

#### ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень впливу ізоморфного заміщення органічних катіонів та неорганічних аніонів на структуру, електрофізичні, магнітні та оптико-спектральні властивості кристалів, що містять комплекси іонів перехідних металів, можна зробити такі висновки:

1. Розроблено програмне забезпечення, що дає змогу, на основі спектральних даних аналізувати низку важливих фізико-хімічних параметрів кристалів з комплексами іонів перехідних металів з довільною електронною конфігурацією зовнішньої оболонки при симетріях кристалічного поля  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{2v}$ .

2. За допомогою проведених методом АСМ досліджень виявлено сегнетоеластоелектричну фазу у кристалах ІРАССС і вперше візуалізована доменна структура, притаманна такій фазі. Структура ІРАССС є близькою до структури «вихідного» кристала ІРАСС без домішки міді. При цьому аніонний комплекс володіє такою ж симетрією і складається із трьох металгалогенних октаедрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів.

3. Проведені дослідження виявили істотний вплив легування іонами Cu<sup>2+</sup> на електрон-фононну взаємодію і температурну еволюцію краю оптичного поглинання у кристалах IPACC. Завдяки цій взаємодії у фазах II та III кристалів IPACC і IPACCC низькоенергетичний «хвіст» краю поглинання і смуги перенесення заряду (для IPACCC) описується емпіричним правилом Урбаха. Єдиним виключенням є фаза II у кристалі IPACCC, в якій невиконання цього правила пов'язане з перекриванням краю власного поглинання та смуги перенесення заряду.

4. Показано, що низькоенергетичний край смуги перенесення заряду в кристалах IPACCC сформований з участю внутрішніх коливань металгалогенного комплексу. Водночас, край власного поглинання у кристалах IPACC і IPACCC формується або внутрішніми коливаннями металгалогенного комплексу або скелетними чи трансляційними коливаннями органічного комплексу IPA.

5. У твердих розчинах ТЕАССВ виявлена діелектрична дисперсія пов'язана з впорядкуванням здеформованих метал-галогенних тетраедрів. Встановлено, що кристалам ТЕАССВ притаманне співіснування спонтанної електричної поляризації і магнітного впорядкування нижче від T = 8 K, що дозволяє віднести їх до класу мультифероїків.

6. Встановлено відчутну залежність величин параметрів кристалічного поля та параметрів Рака від ізоморфного катіонного заміщення, зокрема, збільшення молекулярної маси органічного катіона при ізоморфному заміщенні в кристалах групи A<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> супроводжується зменшенням величини КрП.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kapustianyk. V. Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge in the  $A_2BX_4$  Type Compounds with Organic Cation / V. Kapustianyk // Phys. Stat. Sol. (b). – 1997. – V. 204. – P. 877-887.

2. Tomaszewski P.E. Structural Transitions I. Data Base / P.E. Tomaszewski // Phase Transitions. – 1992. – V. 39. –P. 168–219.

Боброва З.А. Фазовые переходы в кристаллах типа A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> / З.А.
 Боброва, В.М. Варикаш, Н.И. Хасиневич, Е.Д. Чесноков // Препр. ИФ АН
 УССР. – 1988. – Т.30, №3. – 44 с.

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

5. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: Пер. С англ. / Э. Ливер // – М.: Мир, 1987. – В 2 т, Т.1. – 493 с. – Т.2. – 445 с.

 Costin-Hogan Ch. E. «Reverse» Engineering: Toward 0-D Cadmium Halide Clusters / Ch. E. Costin-Hogan, Ch.-L. Chen, E. Hughes, A. Pickett, R. Valencia, N. P. Rath, A. M. Beatty // Cryst. Eng. Comm. – 2008. – V.10 – P. 1910-1915.

7. Thorn A. Retro-Crystal Engineering Analysis of Two N-Methylethylenediammonium Cadmium Halide Salts Obtained by Dimensional Reduction and Recombination of the Hexagonal  $CdX_2$  Lattice / A. Thorn, R. D. Willett, B. Twamley // Crystal Growth & Design. – 2005. – V.5 – P.673-679.

8. Marzilli L. G. Nucleic Acid–Metal Ion Interactions, in: T. G. Spiro (Ed.) / L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher, G. L. Eichhorn // Metal Ions in Biology, Wiley, New York. – 1980. – P. 179-256.

9. Peral I. X-ray diffraction study of the phase transitions of  $(CH_3)_4NCdCl_3$  between 293 and 80 K: a quantitative analysis of the ferroelastic

domains distribution below 118 K / I. Peral, G. Madariaga, A. Pérez-Etxebarria, T. Breczewski // Acta Cryst. – 2000. – V. B56. – P. 215-225.

10. Jian F. F. One-dimensional Cd metal string complex: Synthesis, structural and thermal properties of  $[(HPy)_3(Cd_3Cl_9)]_{\infty}$  / F. F. Jian, P. S. Zhao, Q. X. Wang, Y. Li // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – V. 359. – P. 1473–1477

11. Chaabane I. Synthesis, Infrared, Raman, NMR and structural characterization by X-ray Diffraction of  $[C_{12}H_{17}N_2]_2CdCl_4$  and  $[C_6H_{10}N_2]_2Cd_3Cl_{10}$  compounds / I. Chaabane, F. Hlel, K. Guidara // PMC Physics B. – 2008. – V.1. – P.11.

 Sakida S. Thermal properties and structures of chlorocadmate, bromocadmate, and bromochlorocadmate glasses / S. Sakida, H. Nakata, Y Kawamoto // Solid State Communications. – 2003. – V.127. – P. 447-452.

 Waśkowska A. Structure of penta (di-methylammonium) undeca-chlorotricadmate (II) / A. Waśkowska, T. Lis, U. Krzewska, Z. Czapla// Acta Cryst. – 1990. – V. C46 – P. 1768-1770.

 Bonamartini Corradi A. Synthesis and characterization of onedimensional polymeric chlorocadmate(II) systems / A. Bonamartini Corradi, S. Bruckner, M. R. Cramarossa, T. Manfredini, L. Menabue, M. Saladini, A. Saccani, F. Sandrolini, J. Giusti // Chem. Mater. – 1993. – V.5 – P. 90-97.

15. Gagor Anna. Structural phase transition sintetra (isopropylammonium) decachlorotricadmate (II),  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ , crystal with a two-dimentional cadmium (II) halide network / Anna Gagor, Alitia Waskowska, Zbigniew Czapla, Slawomir Dacko // Acta Cryst. – 2011. – V. B67. – P. 122 – 129.

16. Staśkiewicz B. Successive phase transitions in tetra (isopropylamine) decachlorotricadmate (II)  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}]$  crystal – Dielectric and dilatometric studies / B. Staśkiewicz, S. Dacko, Z. Czapla // Current Applied Physics. – 2012. – V.12 – P.413-417.

Przesławski J. Calorimetric and optical studies of ferroelastoelectric phase transitions in [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub> crystal / J. Przesławski, M. Kos,
 Z. Czapla // Thermochim. Acta. – 2012. – V.546 – P.49-53.

 Williams I.D. 235 K Structural Phase Transition in Dimethylammonium Tetrachlorcobaltate (II) / I.D. Williams, P.W. Brown, N.J Taylor // Acta Cryst. – 1992. – V.C48. – P. 263-266.

19. Czapla Z. Structural phase transitions in  $[(C_2H_5)_4N]_2MX_4$  crystals / Z. Czapla, S. Dacko // Ferroelectrics. – 1992. – V. 125 – P.17-22.

20. Hasebe K. X-Ray Diffraction Study of the Modulation Wavenumber
in [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> under Pressure / K. Hasebe, H. Mashiyama, S. Tanisaki
//J. Phys. Soc. Jpn. – 1986. – V.49. – P. 92-94.

21. Cummins Z. Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases / Z. Cummins // Phys. Rep. – 1990. – V.185. – P. 211- 411.

22. Caetano O. Structural instabilities in the (TEA)<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> crystalline family: A DSC study / O. Caetano, M. Lopez, A. Mahoui, J. Lapasset, J. Moret, T. Assih, P. Saint-Gregoire // Ferroelectrics. – 1995. – V.19. – P. 69-74.

23. Боброва З. А. Фазовые переходы в кристаллах ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MeCl<sub>4</sub>
/ З. А. Боброва, В. М. Варикаш // Докл. АН БССР. – 1986. – V.30. – Р. 510-512.

24. Izumi N. Dielectric Properties of  $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_{4-n}Br_n$  Type Crystals / N. Izumi // Bull. Fac. Educ. Kanazava Univ. – 1990. – V. 40. – P. 91–94.

25. Влох О.Г. Эффекты термической памяти в спектрах поглощения (N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> / О.Г. Влох, И.И. Половинко, С.А. Свелеба // Физика твердого тела. – 1989. – Т.31. – С. 277-280.

26. Влох О.Г. Дослідження фазових переходів у нових сегнетоеластичних кристалах [NH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> і [NH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> / О.Г. Влох, О.М. Ольхова, І.І. Половинко, С.А. Свелеба, Т.М. Сосновський // Укр. фіз. журн. – 1990. – Т.35. – С. 1330-1332.

27. Влох О.Г. Оптичні дослідження фазових переходів у неспівмірних кристалах (N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> / О.Г. Влох, І.І. Половинко, С.А. Свелеба // Укр. фіз. журн. – 1989 – Т. 34 – С. 673-677.

28. Влох О.Г. Оптические свойства новых сегнетоэластиков [NH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> и [NH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> / О.Г. Влох, М.И. Бублык, И.И. Половинко, О.М. Ольхова, С.А. Свелеба, Т.М. Сосновский // Письма в Журнал технической физики. – 1990. – Т. 16 – С. 23-26.

29. Vlokh O. G. Manifestation of phase transitions in the optical and spectral properties of  $(NH_2(CH_3)_2)_2MeCl_4 / O.$  G. Vlokh, V. B. Kapustianik, I.I. Polovinko, S. A. Sveleba, Z. A. Bobrova, V. M. Varikash // Ferroelectrics. – 1992. – V. 125. – P.183-189.

30. Киоссе Г.А. Рентгеноструктурные исследования кристаллов DMA-MeCl<sub>4</sub> (Me=Zn, Co, Cu) / Г.А. Киоссе, А.Ю. Олещук, З.А. Боброва, Л.А Шувалов., Т.И. Малиновский // Кристалография. – 1989. – Т.34, №5. – С. 1146-1149.

31. Kapustianik V. Anomalous Electric Conductivity of the Ferroelectrics with Dimethylammine-Cation / V. Kapustianik, S. Sveleba, I. Polovinko, R. Tchukvinskyi, Z. Trybula // Abstracts of Ampere Workshop on Magn. Resonances and Microwave Absorption in High- $T_c$  Superconductive Materials, Poznan, Poland. – 1994. – P. 75.

32. Kapustianik V. Dielectric Properties and Electric Conductivity of Dimethylammonium Tetrachlorcobaltate Ferroelectric Crystals / V. Kapustianik, S. Sveleba, I. Polovinko, V. Mokryi, R. Tchukvinskyi, Z. Trybuła // Phys. Stat. Sol. (a). –1995. – V.151, No 2. – P. 481–488.

33. Colomban Ph. Proton Conductors. Solid Membranes and Gelsmaterials and Devices / Edited by Ph. Colomban. – Cambridge. – 1992. – 581 p.

34. Wolthuis A.I. Investigations of Structural Phase Transitions in Some  $((C_2H_5)_4N)_2MeX_4$  Compounds with Me=Co, Zn, Mn and X = Cl, Br / A.I. Wolthuis, W.J. Huiskamp, L.J. DeJongh, R.L. Karlin // Physica. – 1986. – V. 142B. – P. 301–319.

35. Saint-Gregoire P. Study of Domain Structure at Improper Ferroelastic Transitions of (TEA)<sub>2</sub>BCl<sub>4</sub> Compounds (B=Zn, Cu, Hg) / P. Saint-Gregoire, H. Hunes-Bordallo, A. Mahoui, J. Lapasset, J. Moret // Abstracts of IV Intern. Symp. on Ferroic Domains and Mesoscopic Struct., Vienna, Austria. – 1995. – P. 101.

36. Geselle M. Bis (Tetraethylammonium) Tetrabromocadmate /
M. Geselle, H. Fuess // Acta Cryst. – 1994. – V. C50. – P. 1582–1585.

37. Капустянык В.Б. Влияние изоморфного катион-анионного замещения на оптические спектры кристаллов группы A<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub> / В.Б.Капустянык, Ю.М. Корчак, С.А. Свелеба, В.И. Мокрый // Журн. прикл. спектр. – 2000. – Т. 67. – С. 91–95.

 Kapustianyk V. Phase Transitions and Photoinduced Non-Linear Optics in TEA-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Nanocrystallites / V. Rudyk, I. Kityk, V. Kapustianyk, K. Ozga // Ferroelectrics. – 2006. – V.330. – P.19-24.

39. Kapustianyk V. Optical SHG for ZnO films with different morphology stimulated by UV-laser thermotreatment // V. Kapustianyk, V. Rudyk, M. Partyka, I. Kityk, S. Tkaczyk // J. Phys.: Conf. Ser. – 2007. – V. 79. – P. 1-8.

40. Kapustianyk V. Size effects in the Thermochromic Single Crystals and Nanocomposites / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, I. Kityk, S.Tkaczyk // Abstracts of Internetional Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2014), 23-30 August 2014, Yaremche-Lviv, Ukraine. – P.183.

41. Влох О.Г Оптическое двупреломление и фазовые переходы в кристаллах (N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CdCl<sub>4</sub> / О.Г.Влох, В.Б.Капустянык, И.И. Половинко, С.А. Свелеба // Укр. физ. журн. – 1990. – Т.35, №1. – С. 54–56.

42. Kapustianik V. Phase Transitions and Dielectric Relaxation in  $(N(C_2H_5)_4)_2MeCl_2Br_2$  (Me= Zn, Co) Solid Solutions / V. Kapustianik, I. Polovinko, Yu. Korchak, S. Sveleba, R. Tchukvinskyi, S. Dacko, Z. Czapla // Ferroelectrics. – 1997. – V.202. – P. 149–156.

43. Sano K. Dielectric Dispersion of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHCdCl<sub>3</sub> – Molecular Reorientation of (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH Ions / K. Sano, S. Kashida // Journ. Phys. C.: Solid St. Phys. – 1987. –V.20. – P. 2585–2593.

44. Kapustianik V. Phase Transitions and Dielectric Relaxation in  $(N(C_2H_5)_4)_2MeCl_2Br_2$  (Me=Zn, Co) Solid Solutions / V. Kapustianik, S. Sveleba, R. Tchukvinskyi, Z. Czapla, S. Dacko // Absracts of III Europ. Conf. on Appl. of Polar Dielectrics, Bled, Slovenia. – 1996. – P. 109.

45. Свиридов Д.Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов // М: Наука, 1976. – 267 с.

46. Kurik M.V. Urbach Rule / M.V. Kurik // Phys. Stat. Sol. (a). – 1971. – V.8. – P. 9–45.

47. Pačesova S. Optical Properties of K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> at the Phase Transition / S.
Pačesova // Phys. Stat. Sol. (b). – 1985. – V.116, No 3. – P. 645–650.

48. Sumi S.H. Theory of Urbach–Martienssen Rule / S.H. Sumi // Phys.
Soc. Jap. – 1971. – V.31. – P. 342–358.

49. Силиныш Э.А. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Явления локализации и поляризации / Э.А. Силиныш, М.В. Курик, В. Чапек // Рига: Зинатне, 1988. – 329 с.

50. Курик М.В. Экспериментальная оценка константи экситонфононного взаимодействия / М.В. Курик // Физика твердого тела. – 1991. – Т. 33, № 2. – С. 615-618.

51. Звездин А.К. Мультиферроики: перспективные материалы микроелектроники, спинтроники и сенсорной техники / А.К. Звездин, А.С. Логгинов, Г.А. Мешков, А.П. Пятаков // Известия РАН. – 2007. – Т. 71. – С. 1604-1605.

52. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // J. Phys.D. Appl. Phys. – 2005. – V. 38. – P. R123–R152.

53. Астров Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках / Д.Н. Астров // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 38. – С. 984-985

54. Kimura T. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites / T. Kimura // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 92. – P. 257201.

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

56. Iziumov Y. Phase Transitions and Crystal Symmetry/ Y. Iziumov et al. // Kluwer Academic Publishers. – Dordrecht, The Netherlands. – 1990. – P. 438.

57. Stoe WinXPOW (version 3.03) / Stoe & Cie GmbH // Darmstadt, German – 2010.

58. Kraus W. Powder Cell for Windows (version 2.4) / W. Kraus,
G. Nolze // Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March – 2000.

59. Rodríguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) / J. Rodríguez-Carvajal // Newsletter. – 2001. – 26.– P.12-19.

60. Roisnel T. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis / T. Roisnel, J. Rodríquez-Carvajal // Materials Science Forum. – 2001. – V. 378-381. – P.118-123.

61. Kapustianyk V. Manifestation of phase transitions in the crystal field spectra of [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>:Cu crystals / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, D. Podsiadła, Yu. Eliyashevskyy, A. Kozdraś, P. Demchenko, R. Serkiz // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – V. 121. – P. 210-218.

62. Tagantsev A. K. Domains in Ferroic Crystals and Thin Films / A. K. Tagantsev et al. // Springer Science, New York, NY. – 2010. – P. 711.

63. Kapustianyk V. Domain structure and birefringent properties of  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ :Cu crystals in the region of their phase transitions / V. Kapustianyk, Z. Czapla, V. Rudyk, Yu. Eliyashevskyy, P. Yonak, S. Sveleba //

Ferroelectrics. - 2019. -V. 540, Issue 1. - P. 212-221.

64. Kapustianyk. V. Manifestation of phase transitions in the crystal field spectra of [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>:Cu crystals / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, D. Podsiadła, Yu. Eliyashevskyy, A. Kozdraś, P. Demchenko, R. Serkiz // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine. – P. 53.

65. Kushnir O. S. Optical studies of order parameter fluctuations in solid solutions based on lead germanate crystals / O. S. Kushnir, R. Y. Shopa, and R. O. Vlokh // Ukr. J. Phys. Opt. – 2008. – V. 9, I. 3. – P. 169.

66. Toledano P. Order-parameter symmetries for the phase transitions of nonmagnetic secondary and higher-order ferroics / P. Toledano, and J - C. Toledano // Phys. Rev. B. – 1977. – V.16. – P. 386.

67. Konak C. Gyrotropic phase transitions / C. Konak, V. Kopsky,F. Smutny // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1978. – V.11. – P. 2493.

68. Tello M. J. A new  $(C_2H_5NH_3)_2ZnCl_4crystal with a pure Pnma-P2_12_12_1$ ferroelastic phase transition / M. J. Tello et al. // J. Phys: Condens. Matter. – 1994. – V.6, – P.6751.

69. Konak C. Gyrotropic phase transitions / C. Konak, V. Kopsky,F. Smutny // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1978. – V.11. – P.2493.

70. Strukov B. A. Physical Fundamentals of Ferroelectric Phenomena /
B. A. Strukov, A. P. Levanyuk // Nauka, Moscow. – 1983. – 299 p.

71. Йонак П. Діелектричні дослідження тонких плівок ZnO / П. Йонак, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський, Б. Турко // Тези доп. на Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, 18-20 травня 2011 року, Львів, Україна. – С. А.8.

72. Gupta K. Manoj. Enhanced ferroelectric, dielectric and optical behavior in Li-doped ZnO nanorods / Manoj K. Gupta, Binay Kumar // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. L.208–L212.

73. Dhananjay. Dielectric anomaly in Li-doped zinc oxide thin films grown by sol-gel route / Dhananjay, Satyendra, J. Nagaraju, S. B. Krupanidhi // Appl. Phys. A. - 2007 - V. 88. - P. 421-424.

74. Wang X.S. Ferroelectric and dielectric properties of Li-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition / X.S. Wang, Z.C. Wu, J.F. Web, Z.G. Liu // Appl. Phys. – 2003. – V. A 77. – P. 561–565.

75. Scott J. F. Applications of magnetoelectrics / J. F. Scott // J. Mater. Chem. – 2012. – V.22. – P. 4567.

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

77. Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials / W.Eerenstein, N.D.Mathur, J.F.Scott // Nature. – 2006. – V.442. – P.759.

78. Scott J. F. Room-temperature multiferroic magnetoelectrics // NPG Asia Mater. – 2013. – V. 5. – P. 72.

79. Kapustianik V. Peculiarities of Dielectric Relaxation in DMAAS
Ferroelectric Crystals / V. Kapustianik, Z. Czapla, R. Czukwinskyi //Acta Phys.
Polon. A – 2002. – V.102. – P.365.

80. Aizu K. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals / K. Aizu // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 2. – P. 754–772.

81. Kapustianyk V. Magnetic and dielectric properties of  $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$  solid solution: A new potential multiferroic / V. Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak, B. Kundys // Phys. Status Solidi B. – 2015. – V. 252, No 8. – P. 1778–1782.

82. Donini J. C. The Derivation and Application of Normalized Spherical Harmonic Hamiltonians, in: S. J. Lippard (Ed.) Progress in Inorganic Chemistry, / J. C. Donini, B. R. Hollebone, A. B. P. Lever // John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. – 1977. – V. 22. – P. 225–261.

83. Kapustyanyk V.B. Electronic Spectra and Crystal Structure of the Layered Compounds  $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2CuCl_4$  (n = 2, 3) in the Region of their Phase

Transitions / V.B. Kapustyanyk, V.V. Bazhan, Yu.M. Korchak // Phys. Stat. Sol (b). – 2002. – V.234, No2. – P. 674-688.

84. Кулагин Н.А. Введение в физику активированных кристаллов /
Н.А Кулагин, Д.Т. Свиридов // Вища школа, 1990 – 324 с.

85. Yonak P. Crystal Field Software / P. Yonak. // github.com – https://github.com/pavloyonak/crystalfield.git.

86. Kapustianyk. V. Influence of partial metal ion substitution on the temperature evolution of the optical absorption edge in  $((CH_3)_2CHNH_3)_4C_{d3}C_{110}$ :Cu crystals / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, R. Cach // Acta Physica Polonica A. – 2019. – V.136, No 1. – P. 208-213.

87. Kapustianyk V. Temperature Evolution of the Intra-Ion Absorption Spectra of Cobalt in  $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4Crystals / V.$  Kapustianyk, V. Rudyk , P. Yonak // Journal of Applied Spectroscopy. – 2015. – V. 82, Issue 4. – P. 591-597.

Waskowska. A. Structure of Penta(dimethylammonium)
 Undecachlorotricadmate (II) / A. Waskowska, T. Lis, U. Krzewska, Z. Czapla //
 Acta cryst. – 1990. – V. C46. – P. 1768 – 1770.

89. Йонак. П. Прояв модіфікації метал-галогенного комплексу в абсорбційних спектрах кристалів ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>CuCl<sub>10</sub> / П. Йонак, В. Капустяник, Х. Біловус, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, Z. Czapla // Тези доп. на міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014, 15-17 травня 2014 року, Львів, Україна. – С. 62.

90. Йонак П. Температурна еволюція абсорбційних спектрів кристалів ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>CuCl<sub>10</sub> в області фазових переходів / П. Йонак, В. Капустяник, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, Z. Czapla // Тези доп. на V семінарі «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем», 26-27 жовтня 2015 року, Ужгород, Україна. – С.14.

91. Sumi H. The Urbach-Martienssen Rule Revisited / H. Sumi, A. Sumi //
J. Phys. Soc. Jpn. – 1987. – V. 56. – P.2211-2220.

92. Staskiewicz B. Detailed infrared spectroscopic study of thermal transitions in new hybrid  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$  crystal / B. Staskiewicz, J. Baran, Z. Czapla // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2013. – V. 74. – P. 1848–1858.

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

1. Kapustianyk V. Magnetic and dielectric properties of  $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$  solid solution: A new potential multiferroic / V. Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak, B. Kundys // Phys. Status Solidi B. – 2015. – V. 252, No 8. – P. 1778–1782.

2. Kapustianyk V. Temperature evolution of the intra-ion absorption spectra of cobalt in  $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4Crystals / V.$  Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak // Journal of Applied Spectroscopy. – 2015. – V. 82, Issue 4. – P. 591-597.

3. Kapustianyk V. Manifestation of phase transitions in the crystal field spectra of [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cd<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>:Cu crystals / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, D. Podsiadła, Yu. Eliyashevskyy, A. Kozdraś, P. Demchenko, R. Serkiz // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – V. 121. – P. 210-218.

4. Kapustianyk V. Domain structure and birefringent properties of  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ :Cu crystals in the region of their phase transitions / V. Kapustianyk, Z. Czapla, V. Rudyk, Yu. Eliyashevskyy, P. Yonak, S. Sveleba // Ferroelectrics. – 2019. – V. 540, Issue 1. – P. 212-221.

5. Kapustianyk V. Influence of partial metal ion substitution on the temperature evolution of the optical absorption edge in  $((CH_3)_2CHNH_3)_4Cd_3Cl_{10}$ :Cu crystals / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, R. Cach // Acta Physica Polonica A. – 2019. – V.136, No 1. – P. 208-213.

6. Yonak P. Crystal Field Software / P. Yonak// github.com – https://github.com/pavloyonak/crystalfield.git .

7. Йонак П. Діелектричні дослідження тонких плівок ZnO / П. Йонак, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський, Б. Турко // Тези доп. на міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, 18-20 травня 2011 року, Львів, Україна. – С. А.8. 8. Йонак П. Прояв модіфікації метал-галогенного комплексу в абсорбційних спектрах кристалів ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>CuCl<sub>10</sub> / П. Йонак, В. Капустяник, Х. Біловус, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, Z. Czapla // Тези доп. на міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014, 15-17 травня 2014 року, Львів, Україна. – С. 62.

9. Kapustianyk V. Size effects in the Thermochromic Single Crystals and Nanocomposites / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, I. Kityk, S.Tkaczyk // Abstracts of International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2014), 23-30 August 2014, Yaremche-Lviv, Ukraine. – C. 183.

10. Йонак П. Температурна еволюція абсорбційних спектрів кристалів ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cd<sub>2</sub>CuCl<sub>10</sub> в області фазових переходів / П. Йонак, В. Капустяник, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, Z. Czapla // Тези доп. на 5 семінарі «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем», 26-27 жовтня 2015 року, Ужгород, Україна. – С.14.

11. Kapustianyk V. Manifestation of phase transitions in the crystal field spectra of  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ :Cu crystals / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, D. Podsiadła, Yu. Eliyashevskyy // Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine. – P.53.

#### АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2011», 18-20 травня 2011 р., м. Львів, Україна, усна доповідь;

2. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2014», 15-17 травня 2014 р., м. Львів, Україна, усна доповідь;

3. International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials NANO-2014», 23-30 August 2014, Yaremche – Lviv, Ukraine, усна доповідь;

4. V семінар «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем», 26-27 жовтня 2015 р., м. Ужгород, Україна, усна доповідь;

5. V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine, усна доповідь.

### **ДОДАТОК Б. МОДУЛЬ РОЗРАХУНКУ ЗЈСИМВОЛІВ**

<pre>BurbootsLater) Hos Selected Frigion add Sjumbols Frigion (d) Sjumbols (C) Silver (d) Frigion (d) Frigin (d) Frigion (d) Frigin (d) Fright (d) Frigh</pre>	$\bullet \bullet \bullet$	Sumbol3J.cs
<pre>Aregin ad 3jumbols prives stic Distionarystring, string unbols = new Distionarystring, string&gt;() { (131/048*,-(1/2); (131/-38*, 1/1/6*),</pre>		Sumbol3J.cs > No Selection
<pre>private static Dictionary string, string, usuable = new Dictionary string, string() { (111/Me), "(2/27), "(111/Me), "(2/27), "(111/Me), "(2/27), "(111/Me), "(2/27), (111/Me), "(2/</pre>	12	#region add 3jsumbols
<pre>( (1110/1-13) - (12) - (111/-13) - (111/-13) - (111/-13) - (110/-13) - (1</pre>	13	private static Dictionary <string, string=""> sumbols = new Dictionary<string, string="">()</string,></string,>
<pre>(*110/128) *(1/2*), (*11/-481, *-2/18*), (*110/128) *(1/2*), (*11/-481, *-2/18*), (*121/-48*, *(1/2*), (*121/12*), *(121/12*), (*121/-48*, *(1/2*), (*121/12*), *(1/2*), (*121/-48*, *(1/2*), (*121/-48*), *(1/2*), (*131/-48*, *(1/2*), (*11/-48*), *(1/2*), (*131/-48*, *(1/2*), (*11/-48*), *(1/2*), (*131/-48*, *(1/2*), (*131/-48*, *(1/2*), *(1/2*), (*131/-48*, *(1/2*), *(1/2*), *(1/2*), *(1/2*), (*131/-48*, *(1/2*), *(1/2*), *(1/2*), *(1/2*</pre>	15	{ {"110/000", "-/1/3"}, {"111/-101", "/1/6"},
<pre>c1212/bit (2127-bit (</pre>	16	$\{"110/1-10", "(1/3"\}, \{"211/-101", "-(1/10"\}, ("211/-101", "-(1/10"), ("211/-101", "-(1/10"), ("211/-101", "-(1/10"), ("211/-101"), ("211"), ("21")), ("21"), ("21"), ("21"), ("21"), ("21"), ("21")), ("21"), ("21")), ("21"), ("21"), ("21")), ("21"), ("21"), ("21"), ("21"), ("21"), ("21"), ("21"), ("21"), ("21"), ("21")), ("21"), ("2"), ("2"), ("2")), ("2"), ("2"), ("2"), ("2"), ("2")), ("2"), ("2")), ("2"), ("2"), ("2")), ("2"), ("2")), ("2"), ("2"), ("2"), ("2")), ("2"), ("2")), ("2"), ("2")), ("2"), ("2")), ("2"), ("2"), ("2"), ("2")), ("2"), ("2")), ("2"), ("2")), ("2")), ("2")), ("2")), ("2")), ("2")), ("2")), ("2")), $
<pre>('221/2-1', '1/25'), '('221/0-1', '2/25'), ('221/0-1', '1/25'), '('221/0-1', '1/26'), ('221/0-1', '1/25'), '('221/0-1', '1/26'), ('221/0-1', '1/165'), '('221/0-1', '1/26'), ('221/0-2', '1/165'), '('221/0-2', '1/26'), ('221/0-2', '1/165'), '('221/0-2', '1/26'), ('231/0-2', '1/165'), '('231/0-2', '1/26'), ('231/0-2', '1/165'), '('231/0-2', '1/26'), ('331/0-2', '1/165'), '('331/0-1', '1/26'), ('331/0-2', '1/26'), '('331/0-1', '1/26'), ('331/0-2', '1/27'), '('331/0-2', '1/27'), ('331/0-2', '1</pre>	12	<pre>\\\</pre>
<pre>('123/1-10*, '-1/15*), '(123/000*, '-3/35*), ('22/1-12*, '-1/15*), '(22/1-12*, '-1/15*), ('22/1-12*, '-1/35*), '(22/1-12*, '-1/15*), ('22/1-12*, '-1/35*), '(22/1-12*, '-1/15*), ('22/1-12*, '-1/15*), '(22/1-12*, '-1/15*), ('22/1-12*, '-1/15*), '(22/1-12*, '-1/15*), ('22/1-12*, '-1/15*), '(22/1-12*, '-1/15*), ('23/1-21*, '-1/15*), '(23/1-12*, '-1/15*), ('23/1-21*, '-1/15*), '(23/1-12*, '-1/15*), ('23/1-21*, '-1/15*), '(23/1-12*, '-1/15*), ('23/1-21*, '-1/15*), '(23/1-21*, '-1/15*), ('23/1-21*, '-1/</pre>	19	{"211/2-1-1","v1/5"}, {"123/10-1","v2/35"},
<pre>('222/de=', 'y/3/5'), ('222/14-1', '1/2''), ('22/de=', 'y/3/5'), ('222/24-2', '1/2''), ('22/14-1', 'y/3/5''), ('22/24-2', '1/2''), ('22/-24-2', '1/3''), ('22/-24-2', '1/3''), ('23/-24-2', '1/3''), ('23/-24-2', '1/3''), ('23/-24-2', '1/3''), ('23/-24'', '1/</pre>	20	{"123/1-10","-√1/35"}, {"123/000","-√3/35"},
<pre>(*22/#08*, **/38*), (*22/*32*, **/118*), (*22/*32*, **/37*), (*22/*32*, **/12*), (*22/*22*, **/37*), (*22/*22*, **/37*), (*22/*22*, **/37*), (*22/*22*, **/37*), (*22/*22*, **/27*), (*22/*22*, **/37*), (*22/*22*, **/27*), (*23/*22*, **/37*), (*23/*22*, **/27*), (*23/*22*, **/37*), (*23/*24*, **/37**), (*23/*22*, **/37**), (*23/*24*, **/37**), (*23/*22*, **/37**), (*23/*24*, **/37**), (*23/*22*, **/37**), (*23/*24**, **/37**), (*23/*22*, **/37**), (*23/*24**, **/37**), (*23/*22*, **/37**), (*23/*24**, **/37**), (*23/*24**, **/37**), (*23/*24**, **/37**), (*23/*24***, **/37**), (*23/*24**, **/37**), (*23/*24***, **/37**), (*23/*24**, **/37**), (*23/*24***, **/37**), (*23/*24***, **/37**), (*23/*24***, **/37**), (*23/*24***, **</pre>	21	{"222/20-2","\7/2\75"}, {"222/10-1","\7/70"},
<pre>('424/-24', '1/47'), ('422/-31', '1/24'), ('424/-24', '1/47'), ('422/-31', '4/463'), ('424/-24', '1/47'), ('422/-31', '4/463'), ('422/-42', '1/4'), ('422/-31', '4/12'), ('323/-32', '1/4'), ('323/-34', '4/12'), ('323/-32', '1/4'), ('323/-34', '4/12'), ('323/-32', '1/4'), ('323/-34', '4/12'), ('323/-34', '4/12'), ('323/-34', '4/12'), ('321/-34', '4/12'), ('323/-34', '4/12'), ('323/-34', '4/12'), ('323/-34', '4/12'), ('321/-34', '4/12'), ('323/-34', '4/12'), ('321/-34', '4/12'), ('323/-34', '4/12'), ('321/-34', '4/12'), ('323/-34', '4/13'), ('321/-34', '4/12'), ('323/-34', '4/13'), ('321/-34', '1/42'), ('321/-34', '4/13'), ('321/-34', '1/42'), ('321/-34', '4/13'), ('321/-34', '1/42'), ('321/-34', '4/13'), ('321/-34', '1/42'), ('321/-34', '4/13'), ('321/-34', '4/14'), ('321/-34', '4/13'), ('321/-34', '4/14'), ('321/-34', '4/14'), ('321/</pre>	22	{"222/000","(2/35"}, {"242/-13-2","-(1/18"}, {"0.00,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,
<pre>('242/-242','1/142'), '222/-12-1','4/43'), ('242/-242','1/142'), '232/-22','-1/121'), ('132/-242','1/142'), '232/-22','4/120'), ('332/-242','1/142'), '232/-242','1/140'), ('332/-242','1/142'), '232/-242','1/140'), ('332/-242','1/12'), '232/-242','1/140'), ('331/-21','1/12'), '232/-242','1/140'), ('331/-21','1/12'), '232/-240','1/140'), ('331/-21','1/12'), '232/-240','1/140'), ('331/-21','1/12'), '232/-240','1/140'), ('331/-21','1/12'), '232/-240','1/140'), ('331/-21','1/142'), '232/-240','1/140'), ('331/-21','1/142'), '232/-240','1/140'), ('332/-241','1/142'), '232/-240','1/140'), ('332/-241','1/142'), '232/-240','1/140'), ('332/-241','1/142'), '232/-240','1/140'), ('332/-241','1/142'), '233/-240','1/140'), ('332/-242','4/142'), '333/-243','1/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','1/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','1/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','1/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','1/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('333/-242','4/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('333/-242','1/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('333/-242','1/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('333/-242','1/142'), '333/-243','4/12','1/140'), ('432/-242','1/142'), '432/-24','4/140'), ('432/-242','1/12'), '432/-24','4/140'), ('432/-242','1/12'), '432/-24','4/140'), ('432/-24','1/142'), '432/-24','4/140'), ('432/-24','1/142'), '432/-24','4/140'), ('432/-24','1/12'), '432/-24','4/140'), ('432/-24','1/142'), '432/-24','4/140'), ('432/-24','1/142'), '432/-24','4/140'), ('432/-24','1/142'), '432/-24','4/140'), '('432/-24','1/142'), '432/-24','4/140'), '('432/-24','1/142'), '432/-24','4/140'), '('432/-24','1/142'), '432/-24','1/140'), '('432/-24','1/142'), '432/-24','1/140'), '('432/-24','1/142'), '432/-24','1/14</pre>	23	1 222/1-121; - "V3/35'; 1 242/20"2; V1/030'; {"222/10-1", "R/315"}, {"222/000; "V2/35"}.
<pre>('242/-24-2', '1/3''), ('132/-24-'', '1/3''), ('132/-24-'', '1/3''), ('132/-24'', '1/3''), ('132/-24'', '1/3''), ('133/-22'', '1/3''), ('133/-22'', '1/3''), ('133/-24'', '1/3''), ('133/-24''', '1/3''), ('133/-24''', '1/3''), ('133/-24''', '1/3''), ('133/-24''''), ('133/-24'''''), ('133/-24''''''''), ('133/-24''''''''''''''''''''''''''''''''''''</pre>	25	{"242/-220","\1/42"}, {"242/-12-1","\4/63"},
<pre>('132/12-3', 'V1/7'), ('132/02-2', '-/1/21'), ('132/-12-1', 'V1/18'), ('332/-22', 'V1/21'), ('332/-30', 'V1/2'), ('332/-30', 'V1/20'), ('320/02', 'V1/2'), ('332/-30', 'V1/20'), ('330/-30', 'V1/7'), ('331/-31', 'V1/20'), ('330/-23', 'V1/7'), ('331/-31', 'V1/20'), ('331/-21', 'V1/20', ('331/-20', 'V1/20'), ('331/-21', 'V1/20', ('331/-20', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/7'), ('331/-20', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/7'), ('331/-20', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/7'), ('331/-20', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/7'), ('331/-20', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/20', ('331/-20', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/20', ('332/-24', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/20', ('332/-24', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/20', ('332/-24', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/20', ('333/-24', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/20', ('332/-24', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/20', ('322/-22', 'V1/20'), ('332/-24', 'V1/20', ('322/-22', 'V1/20'), ('432/-22', 'V1/20', ('422/-22', 'V1/20'), ('432/-22', 'V1</pre>	26	{"242/-24-2", "1/3"},
<pre>(*132/12-3*, *1/145*), *132/02-7*, ~1/21*), (*132/-22*, *1/145*), *132/02-7*, ~1/21*), (*132/02-7*, ~1/21*), *132/02-7*, ~1/21*), (*132/02-7*, ~1/21*), *132/02-7*, *1/21*), (*132/02-7*, ~1/21*), *132/02-7*, *1/21*), (*132/1-21*, ~1/21*), *132/02-7*, *1/22*), (*132/1-21*, ~1/21*), *132/1-21*, ~1/21*), (*132/1-21*, ~1/21*), *132/1-21*, ~1/21*0, (*132/02*, ~1/12*), *132/02*, ~1/21*), (*132/02*, ~1/12*), *132/02*, ~1/21*), *10***********************************</pre>	27	
<pre>c t t t t t t t t t t t t t t t t t t t</pre>	28	$\{"132/12^{-3}", "\{1/7"\}, \{"132/02^{-2}", "-\sqrt{1/21"}\}, \{"132/12^{-3}", "-\sqrt{1/21"}, ["132/12^{-3}", "(1/21"], ["132/12^{-3}", "(1/21"], ["132/12^{-3}", "(1/21"], ["132/12^{-3}", "(1/21"], ["132/12^{-3}", "(1/21"], ["132/12^{-3}", "(1/21"], ["132/12^{-3}", "(1/21"], ["132/12^{-3}", "(1/21"], ["132/12^{-3}", "(1/21"], ["132/12^{-3}"], ["132/12^{-$
<pre>(*330/0007, *-4/7.7), (*332/-307, *4/140°), (*332/2-007, *-4/1/21), (*332/007, *4/140°), (*330/2-07, *-4/1/27), (*331/-101*, *4/1/4*), (*330/2-07, *4/1/7*), (*331/-101*, *4/1/4*), (*331/2-31*, *-4/1/28), (*331/-101*, *4/1/4*), (*331/-101*, *-4/1/28), (*331/-101*, *4/1/4*), (*332/-201*, *-4/1/28), (*331/-101*, *4/1/4*), (*332/-201*, *-4/1/28), (*331/-201*, *4/100*), (*332/-101*, *-4/1/28), (*332/000*, *4/100*), (*332/-101*, *-4/1/28), (*332/000*, *4/100*), (*333/-101*, *-4/1/28), (*332/-101*, **6/100*), (*333/-101*, *-4/1/28), (*332/-101*, **6/100*), (*333/-101*, *-4/1/28), (*332/-101*, **6/100*), (*333/-101*, **4/100*), (*332/-101*, **6/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-101*, **6/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-101*, **6/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-201*, **4/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-201*, **4/100*), (*332/-101*, **4/100*), (*332/-201*, **4/100*), (*332/-201*, **4/100*), (*332/-201*, **4/200*), (*332/000*, **01), (*332/-201*, **4/200*), (*322/-201*, **4/200*), (*322/-201*, **4/200*), (*322/-201*,</pre>	30	$\{132/-12-1, \sqrt{1/40}\}, \{233/-12-1, \sqrt{2/30}\}, \{323/-12-1, \sqrt{2/30}\}, \{323/-321, \sqrt{1/40}\}, \{323/-2204, \sqrt{1/1/21}\}, (323/-2204, \sqrt{1/1/21}), (323/-2104, \sqrt{1/121}), (323/-2104, \sqrt{1/121})), (323/-2104, \sqrt{1/121}), (323/-2104, \sqrt{1/121})), (323/-2104, \sqrt{1/121})), (323/-2104, \sqrt{1/121})), (323/-2104, \sqrt{1/121})), (323/-2104, \sqrt{1/121})), (323/-2104, \sqrt{1/121})))$
<pre>(*32/2-20*, ***), (*23/100*, ***/100*), (*32/2-20*, ***/17*), (*33/00*, ***/100*), (*33/2-20*, ***/17*), (*33/00*, ***/100*), (*33/2-20*, ***/17*), (*33/00*, ***/10*), (*33/2-20*, ***/17*), (*33/00*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/17*), (*33/00*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/17*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-10*, ***/14*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-10*, ***/14*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-10*, ***/14*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-10*, ***/14*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-21*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-21*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-21*, ***/12*), (*33/2-20*, ***/12*), (*33/2-21*, ***/12*), (*33/2-22*, ***/12*), (*33/2-21*, ***/12*), (*33/2*</pre>	31	{"330/000","-/1/7"}, {"332/3-30","√5/84"},
<pre>(*23/02-2*, "//2*), (*23/06", "4/165"), (*23/06", "-3/36"), (*23/16-1", '4/275"), (*38/2-36", "4/7"), (*33/1-16", '4/16*"), (*33/2-31", "-4/2**), (*33/2-26", "-4/2**), (*33/2-31", "-4/2**), (*33/2-30", "-4/2**), (*33/2-32", "-4/2**), (*33/2-30", "-4/2**), (*33/2-32", "-4/2**), (*33/2-31", '4/2**), (*33/2-32", "4/2**), (*33/2-31", '4/2**), (*33/2-32", "4/2**), (*33/2-31", '4/2**), (*33/2-32", "4/2**), (*33/2-31", '4/2**), (*33/2-32", "4/2**), (*33/2-31", '4/2**), (*33/2**, "4/2**), (*33/2**, '4/2**), (*33/2**, "4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/2**, "4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/1***, '4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/1***, '4/2**), (*33/2***, '4/2**), (*33/1***, '4/2**, '4/2**, (*33/2***, '4/2**), (*33/1***, '4/2**, '4/2**, (*33/2***, '4/2**), (*33/1***, '4/2**, '4/2**, (*33/2***, '4/2**), (*33/1***, '4/2**, '4/2**, '4/2**, '4/2**), (*33/2****, '4/2**, '4/2**, '4/2**, '4/2**, '4/2**), (*33/2******, '4/2**, '4/2**, '4/2**, '4/2**, '4/2**, '4/2**), (*33/2*******, '4/2**, '4/2******, '4/2**, '4/2***, '4/2***, '4/2*******, '4/2************************************</pre>	32	{"332/2-20","0"}, {"323/10-1","-\sqrt{3}/140"},
<pre>( '33/1000', '4/37'), ('33/100', '4/3/37'), ('33/20', '4/17'), ('33/100', '4/37'), ('33/20', '4/17'), ('33/100', '4/37'), ('33/20', '4/17'), ('33/100', '4/20'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/20'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/20'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/20'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/10'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/17'), ('33/20', '4/17'), ('34/20', '4/17'), ('34/20', '4/17'),</pre>	33	{"323/02-2","
<pre>(*330/-25***-74/7*); (*331/-31**,*1/12**); (*331/-32***-74/2*); (*331/-32***,*1/2**); (*331/-32***-74/2*); (*331/-32***,*1/2**); (*332/-10***-74/2*); (*332/-31***,*1/2**); (*332/-10***-74/2*); (*332/-31***,*1/2**); (*332/-10***-74/2*); (*332/-2****,*1/2**); (*332/-10***-74/2*); (*332/-2****,*1/2**); (*332/-30****,*1/4**); (*332/-2****,*1/2**); (*333/-30****,*1/4**); (*332/-2*****,*1/2**); (*333/-30****,*1/4**); (*332/-2*****,*1/2**); (*333/-30****,*1/4**); (*333/-2*****,*1/2**); (*334/-30****,*1/4**); (*334/-2*****,*1/2**); (*334/-30****,*1/4**); (*344/-32*****,*1/2**); (*341/-30************************************</pre>	34	{"321/000","(3/35"), {"321/10-1","/2/35"}, {"332/1-10","(1/7")
<pre>('330/-30<sup>3</sup>, 'v/17'), ('331/-30<sup>4</sup>, 'v/16''), ('331/-31', 'v/16''), ('331/-32', 'v/16''), ('332/-30<sup>2</sup>, 'v/12'), ('331/-32', 'v/12''), ('332/-30<sup>2</sup>, 'v/12'), ('332/-31', 'v/12''), ('332/-22', 'v/12''), ('332/-31', 'v/12''), ('332/-22'', 'v/12''), ('332/-31'', 'v/12''), ('332/-22'', 'v/12''), ('332/-31'', 'v/12''), ('332/-22'', 'v/12''), ('332/-31'', 'v/12''), ('332/-22'', 'v/12''), ('332/-31'', 'v/12''), ('331/-30'', 'v/12''), ('332/-31'', 'v/12''), ('341/-32'', 'v/12''), ('341/-32'', 'v/12''), ('341/-32'', 'v/12''), ('342/-32'', 'v/12''), ('342/-32'', 'v/12''), ('342/-32'', 'v/12''), ('342/-32'', 'v/12''), ('342/-32'', 'v/12''), ('432/-32'', 'v/12''), ('432/-32'', 'v/12''), ('432/-32''', 'v/12''), ('432/-32'', 'v/12''), ('432/-32''', 'v/12''), ('432/-32''', 'v/12''), ('432/-32''', 'v/12''), ('432/-32''', 'v/12''), ('432/-32''', 'v/12''), ('432/-32'''', 'v/12''), ('432/-32''', 'v/12''), ('432/-32'''', 'v/12''), ('432/-32'''', 'v/12''), ('432/-32''''', 'v/12''), ('432/-32'''', 'v/12''), ('432/-32'''', 'v/12''), ('</pre>	36	{"330/2-20", "-/1/7"}, {"331/-101", "/1/14"}.
<pre>("331/-21", "\(\sigma\) ("331/-20", "\(\sigma\) (</pre>	37	{"330/3-30","√1/7"}, {"331/000","0"},
<pre>("331/2-31", "-~1/28"), ("331/2-20", "</pre> /(%)28"), ("331/-32", "~1/42"), ("332/-12", "/(%)28"), ("332/-101", "~1/42"), ("332/-31", "/(%) ("332/-22", "%1/42"), ("332/-31", "/(%) ("332/-22", "%1/42"), ("333/-12", "%), ("333/-202", "%1/42"), ("333/-12", "%), ("333/-202", "%1/42"), ("333/-12", "%), ("334/-242-", "~1/69"), ("434/-242-", "~1/69"), ("434/-321", "1/252"), ("434/-242-", "~1/69"), ("434/-321", "1/252"), ("434/-242-", "~1/69"), ("434/-321", "1/252"), ("434/-242", "%), ("434/-242", "%), ("434/-243", "%), ("432/-21", "%),	38	{"331/1-21","√5/84"}, {"331/1-10","√1/84"},
<pre>('331/-2i-1', '1/18*'), ('333/-30*', '4/38'), ('332/-18*', '4/1/22'), ('333/-18*', '4/1/22'), ('333/-21*', '4/18*'), ('333/-22*', '1/1/22'), ('333/-21*', '4/12*'), ('333/-38*', '1/1/22'), ('333/-21*', '4/12*'), ('333/-38*', '4/1/22'), ('333/-21*', '4/12*'), ('333/-38*', '4/1/22'), ('333/-21*', '4/12*'), ('333/-38*', '4/1/22'), ('333/-21*', '4/12*'), ('333/-18*', '4/1/2*'), ('343/-34-1', '4/13*'), ('341/-38*', '4/1/2*'), ('343/-34-1', '4/13*'), ('341/-38*', '4/1/2*'), ('343/-28*', '4/12*'), ('343/-28*', '4/1/2*'), ('343/-28*', '4/12*'), ('343/-28*', '4/10*'), ('343/-28*', '4/118*'), ('343/-28*', '4/10*'), ('343/-28*', '4/118*'), ('343/-28*', '4/17*'), ('343/-28*', '4/118*'), ('343/12-2*', '4/37'); ('343/2*8*', '4/118*'), ('343/12-2*', '4/37'); ('343/2*2*', '4/118*'), ('432/-18*', '4/11/2*'), ('432/-18*', '4/118*'), ('422/-18*', '4/11/2*'), ('432/-18*', '4/118*'), ('422/-18*', '4/11/2*'), ('432/-2*', '4/118*'), ('422/-18*', '4/11/2*'), ('432/-2*', '4/118*'), ('422/-18*', '4/11/2*'), ('432/-2*', '4/118*'), ('422/-18*', '4/11/2*'), ('432/-2*', '4/118*'), ('422/-2*', '-4/11/2*'), ('432/-2*', '-4/2**'), ('422/-2*', '-4/11/2*'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('422/-2*', '-4/11/2*'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('422/-2*', '-4/11/2*'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('421/-2*', '-4/2*'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('421/-2*', '-4/2*'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('421/-2*', '-4/2*'), ('422/-2*', '-4/2**'), ('421/-2*', '-4/2*'), ('421</pre>	39	$\{"331/2-31","-7/1/28"\}, \{"331/2-20","-7/1/21"\},$
<pre>(*33/_101', "-q/1/14'), (*32/060', */4/105'), (*33/_12', "q/1/42'), (*32/_23', "q/5/84'), /*(*33/_22', "q/1/42'), (*33/_32', "q/5/84'), /*(*33/_22', "q/1/42'), (*33/_32', "q/1/23'), (*33/_22', "q/1/42'), (*33/_32', "q/1/25'), (*33/_22', "q/1/42'), (*34/_32', "q/1/25'), (*34/_34-2-2', "q/5/9'), (*34/_32', "q/1/25'), (*34/_34', "a-2', "q/5/9'), (*34/_32', "q/1/25'), (*34/_34', "a-2', "q/5/9'), (*34/_32', "q/1/25'), (*34/_34', "a-2', "q/5/9'), (*34/_32', "q/1/25'), (*34/_34', "a-3', "q/1/35'), (*34/_32', "q/1/45'), (*34/_34', "a-3', "q/1/35'), (*34/_32', "q/1/45'), (*34/_22', "q/1/9'), (*34/_32', "q/1/45'), (*34/_22', "q/1/9'), (*34/_32', "q/1/45'), (*34/_22', "q/1/9'), (*32/_1-12', "q/2/35'), (*432', -21', "q/1/36'), (*32/_1-22', "q/1/35'), (*432', -21', "q/1/36'), (*32/_1-22', "q/1/36'), (*432', -11', "q/1/46'), (*432/_2-2', "q/1/36'), (*432', -11', "q/1/46'), (*432/_2-2', "q/1/36'), (*432', -11', "q/1/46'), (*432/_2-2', "q/1/36'), (*432', -21'', "q/1/46'), (*432', -22'', "q/2/45'), ); f fondregion public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) ( { f f ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; } else { f if ((m1 == m2) { { if ((m2 == 0) { { if ((m2 ==</pre>	40	{"331/2-L-L",'\U/84-7}, {"331/3-30",'\U/28"}, {"332/-202" "/1/21" {"331/3-30",'\U/28"},
<pre>(*332/1-22*, "y1/42"), (*332/1-21*, "y1/28*), (*332/1-20*, "0*), (*332/3-33*, "f5/64*), */ (*333/-26*, "y1/42*), (*333/2-13*, "y1/21*), (*333/-22*, "y1/42*), (*333/0*-12*, "0*), (*333/-22*, "y1/42*), (*333/0*-12*, "0*), (*333/-22*, "y1/42*), (*334/-32*, "y1/25*), (*334/-22*, "y1/42*), (*341/-22*, "y1/25*), (*344/-22*, "y1/42*), (*341/-22*, "y1/25*), (*344/-22*, "y1/42*), (*341/-22*, "y1/45*), (*343/-38*, "y1/42*), (*341/-22*, "y1/45*), (*343/-38*, "y1/42*), (*343/-2*, "y1/45*), (*343/-22*, "y1/12*), (*341/-22*, "y1/45*), (*343/-22*, "y1/12*), (*343/-22*, "y1/45*), (*434/-21*, "y2/26/03*), (*343/2-2*, "y1/45*), (*432/-22*, "y1/12*), (*432/1-12*, "y1/138*), (*432/-21*, "y1/21*), (*432/1-12*, "y1/18*), (*432/-21*, "y1/12*), (*432/1-12*, "y1/18*), (*432/-21*, "y1/12*), (*432/1-2*, "y1/18*), (*432/-21*, "y1/12*), (*432/1-2*, "y1/18*), (*432/-21*, "y1/12*), (*432/1-2*, "y1/18*), (*432/-21*, "y1/15*), (*432/1-2*, "y1/18*), (*432/-21*, "y1/15*), (*432/2-2*, "y1/6*), (*432/-2-1*, "y1/12*), (*432/2-2*, "y1/6*), (*432/-2-1*, "y1/12*), (*432/2-2*, "y1/6*), (*432/-2-1*, "y1/12*), (*432/2-2*, "y1/6*), (*432/-2-1*, "y1/12*), (*432/-2*, "y1/28*), (*432/-2-1*, "y1/12*), (*432/-2*, "y1/18*), (*432/-2-1*, "y1/12*), (*432/-2*, "y1/18*), (*432/-2-1*, "y1/12*), (*432/-2*, "y1/18*), (*432/-2-1*, "y1/12*), (*432/-2*, "y1/18*), (*432/-2-1*, "y1/12*), (*432/-2*, "y1/28*), (*1000000000000000000000000000000000000</pre>	42	{"332/-101", "
<pre>(*332/1-12*, -/~3/140*), (*332/2-31*, -/7/5/84*), (*332/-20*, ***********************************</pre>	43	{"332/1-32","\1/42"}, {"332/1-21","\1/28"},
<pre>/*(*33/2-20*, ***********************************</pre>	44	{"332/1-10","-\J140"}, {"332/2-31","-\J5/84"},
<pre>( '333/-306', '1/142', ( '333/-215, '4/1/21',</pre>	45	/*("332/2-20","0"), { "332/3-30","\5/84"},*/
<pre>(*333/-101*, "-(1/4/2*), (*333/000*, "0*), (*341/-34-1*, "1/3*), (*341/-321*, "(1/252*), (*343/-24-2*, "-(7/90*), (*341/-22*, "(1/252*), (*341/000*, "(4/63*), (*341/-22*, "(1/21*), (*343/-202*, "(7/1/15*), (*343/-101*, "(1/1/38*), (*343/-202*, "(7/1/15*), (*343/-101*, "(1/1/38*), (*432/-202*, "(1/1/2*), (*432/-101*, "(1/1/38*), (*432/-101*, "(-1/4/0*), (*432/1-32*, "-(2/63*), (*432/-101*, "(-1/40*), (*432/1-32*, "-(1/26*), (*432/-101*, "(-1/40*), (*432/1-32*, "-(1/26*), (*432/2-101*, "(-1/40*), (*432/1-32*, "-(1/26*), (*432/2-21*, "(1/1/40*), (*432/1-32*, "-(1/26*), (*432/2-2-1*, "(1/1/40*), (*432/1-32*, "-(1/26*), (*432/4-3-1*, "(1/15*), (*432/4-2-2*, "(-(2/45*)), ); #endregion public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) ( if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; } else ( if ((m1 = m2)) { if ((isEven(j1 + j2 + j3) &amp; j1 = j2) { return 0; } }</pre>	46	{`333/~303', "(1/42'), {`333/~2-13', "√1/21'}, {"333/~302', "(1/42'), {"333/~1-12'', "0+}.
<pre>{"341/-34-1","1/3", {"343/-34-1","(1/33"), {"343/-24-2","-(76)99"}, {"341/-321","(1/252"), {"343/-101","/1/42"}, {"341/-228","(1/121"), {"343/-280","(7/108"), {"343/-228","(1/121"), {"343/-282","(7/109"), {"343/2-28","(1/1386"), {"343/12-3","(200",",{-101",",</pre>	48	{"333/-101","-√1/42"}, {"333/000","0"},
<pre>( '34/-34-2', '1/3')' ( '34/-321', '1/1252'),</pre>	49	
<pre>("341/-101", "\1/22"}, ("341/-121", "\5/84"}, ("341/000", "\4/63"}, ("341/-122", "\1/121"), ("343/-303", "\1/154"}, ("343/-200", "\1/1462"), ("343/-221", "-\20/693"}, ("343/000", "-\2/77"), ("343/1-21", "-\20/693"}, ("343/000", "-\2/77"), ("432/-21", "\2/7121"), ("432/-1-12", "-\2/63"), ("432/-211", "-\1/142"), ("432/-1-2", "-\1/63"), ("432/-211", "\1/142"), ("432/1-32", "-\1/163"), ("432/-211", "\1/144"), ("432/1-32", "-\1/163"), ("432/2-211", "\1/144"), ("432/1-32", "-\1/163"), ("432/2-211", "\1/144"), ("432/1-32", "-\1/163"), ("432/2-211", "\1/144"), ("432/1-32", "-\1/148"), ("432/2-211", "\1/144"), ("432/1-22", "\1/148"), ("432/2-3-1", "\1/144"), ("432/1-22", "\1/18"), ("432/2-3-1", "\1/144"), ("432/1-22", "\1/144"), ("432/2-3-1", "\1/144"), ("432/2-21", "\1/144"), ("432/2-3-1", "\1/144"), ("432/2-21", "\1/144"), ("432/2-3-1", "\1/144", ("432", ("432/2-3-1", "\1/144", ("432", ("432", ("432", ("432", ("432", ("432", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", ("43", (</pre>	50	(34)/(34-1), 1/3, (343)/(34-1), 1/3, 5, (343)/(34-1), 1/3, 5, (343)/(34-1), (345)/(34-1)/(34-1), (345)/(34-1)/(3
<pre>{"341/000", "Y4/63"}, {"341/-220", "(1/21"), {"343/-303", "(1/154"), {"343/-200", "(1/462"), {"343/-22", "(7/190"), {"343/000", "-(2/77"), {"343/1-21", "-(2/63"), {"432/000", "-(2/63"), {"432/-202", "(1/21"), {"432/0-22", "(1/63"), {"432/-101", "(1/1/2"), {"432/0-22", "(1/63"), {"432/-21", "-(7/180"), {"432/1-22", "(1/65"), {"432/2-11", "(3/140"), {"432/1-22", "(1/165"), {"432/2-11", "(3/140"), {"432/2-20", "(4/165"), {"432/2-11", "(7/180"), {"432/2-20", "(4/165"), {"432/2-11", "(1/15"), {"432/2-20", "(4/165"), {"432/2-3-1", "(1/15"), {"432/2-20", "(4/165"), {"432/2-3-1", "(1/15"), {"432/2-20", "(4/165"), {"432/2-3-1", "(1/15"), {"432/2-20", "(4/165"), {"432/2-3-1", "(1/15"), {"432/2-20", "(1/16"), {"432/-3-1", "(1/15"), {"432/2-20", "(1/16"), {"432/-3-1", "(1/15"), {"432/4-2-2", "(1/26"), {"432/-3-1", "(1/15"), {"432/4-2-2", "(1/26"), {"432/-30", "(1/15"), {"432/4-2-2", "(1/26"), {"432/-30", "(1/15"), {"432/4-2-2", "(1/26"), {"432/-30", "(1/15"), {"432/4-2-2", "(1/26"), {"432/-30", "(1/15", {"432/4-2-2", "(1/15", {"432/4-2", {"432/-30", "(1/15", {</pre>	52	{"341/-101","\1/42"}, {"341/-121","\5/84"},
<pre>{"343/-383","1/154", {"343/-28","1/1464"}, {"343/-120","1/198", {"343/-101","1/1486"}, {"343/-121","-/20(693"), {"343/000","-/2/77"}, {"343/1-21","-/1/121", {"432/-121","-/2/63"}, {"432/-101","-/1/121", {"432/-122","-/1/210"}, {"432/-121","-/1/121", {"432/-122","-1/1210"}, {"432/2-11","'1/180"}, {"432/-122","-1/163"}, {"432/2-21.","3/140"}, {"432/-22","1/18"}, {"432/2-21.","3/140"}, {"432/2-20","1/101"}, {"432/2-21.","-1/122"}, {"432/2-20","1/101"}, {"432/2-21.","-1/142"}, {"432/2-20","1/101"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-20","1/101"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-20","1/101"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-20","1/101"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-20","1/101"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-22","1/101"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-22","1/101"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/2-21.","-1/140"}, {"432/4-21.","-1/140"}, {"432/4-21.","-1/140"}, {"432/4-21.","-1/140"}, { { { { { { { { { { { { { { { { { { {</pre>	53	{"341/000","√4/63"}, {"341/-220","√1/21"},
<pre>("343/-20", "\/1\9", ("43/-20", "\/1\380", ("343/1-21", "\20069", ("33/000", "0"), ("432/-201", "\20069", ("432/-1-12", "-\20069"), ("432/-201", "\7/120"), ("432/1-12", "-\20069"), ("432/2-11", "\5/126"), ("432/1-32", "\7/1210"), ("432/2-11", "\7/126"), ("432/1-32", "\7/1210"), ("432/2-11", "\7/126"), ("432/1-10", "\7/120"), ("432/2-11", "\7/1252"), ("432/3-30", "\7/120"), ("432/2-11", "\7/1252"), ("432/3-30", "\7/120"), ("432/4-3-1", "\7/116"), ("432/3-1-2", "\7/118"), ("432/4-3-1", "\7/116"), ("432/4-2-2", "\7/245") ); #endregion public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3); if (m1 + m2 + m3 == 0) { if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; } else { if (m2 != 0) { if (m2 != 0) { if (isEven(j1 + j2 + j3) &amp;&amp; j1 == j2) { return 0; }</pre>	54	$\{"343/-303", "(1/154"), \{"343/2-20", "(1/462"), ("0.200", 0.$
<pre>('333/12-3'', ''33/77''), {''432/000', ''0'}, {''432/-22'', ''4/27''}, {''432/-12'', ''7/263''}, {''432/-21'', ''4/27''}, {''432/-12'', ''7/163''}, {''432/-21'', ''47/180'}, {''432/1-2'', ''7/180''}, {''432/2-21'', ''47/180'}, {''432/2-20'', ''47/180''}, {''432/2-21'', ''47/175''}, {''432/3-2-2'', ''47/18''}, {''432/4-2-1'', ''47/175''}, {''432/3-1-2'', ''47/18''}, {''432/4-3-1'', ''47/175''}, {''432/4-2-2'', ''47/18''}, {''432/4-3-1'', ''47/175''}, {''432/4-2-2'', ''47/18''}, {''432/4-3-1'', ''47/15''}, {''432/4-2-2'', ''47/18''}, {''432/4-3-1'', ''47/15''}, {''432/4-2-2'', ''47/18''}, {''432/4-3-1'', ''47/15''}, {''432/4-2-2'', ''47/18''}, {''432/4-3-1'', ''47/15''}, {''432/4-2-2'', ''47/26''}, {''432/4-3-1'', ''47/16''}, {''432/4-2-2'', ''47/26''}, {''432/4-3-1'', ''47/16''}, {''432/4-2-2'', ''47/26''}, {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-3-1'', ''47/26'', {''432/4-20'', ''432/4-20'', ''47/26'', {''432/4-20'', ''432/4-20'', ''432/4-20'', {''432/4-20'', ''432/4-20'', ''432/4-20'', {''47/26'', ''432/4-20'', ''432/4-20'', {''47/26'', ''432/4-20'', ''432/4-20'', ''47/46'', {''47/26'', ''47/46'', ''432/4-20'', ''432/4-20'', ''47/46'', ''47/4</pre>	55	{"343/-202","//1987}, {"343/-101","y1/1380"}, {"343/-202","//1987}, {"343/-101","y1/1380"},
<pre>{"432/-202","V1/21"}, {"432/-1-12","-V2/63"}, {"432/-101","-V1/24"}, {"432/-22","V1/63"}, {"432/0-11","V5/126"}, {"432/1-22","V1/63"}, {"432/2-31","V3/140"}, {"432/2-20","V4/106"}, {"432/2-31","V3/140"}, {"432/2-20","V4/106"}, {"432/2-1-1","-V1/152"}, {"432/3-20","V1/10"}, {"432/4-2-1","V1/15"}, {"432/4-2-2","-V2/45"} }, {"432/4-3-1","V1/15"}, {"432/4-2-2","-V2/45"} }, { fendregion } public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function for the static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { function function for the static double for the s</pre>	57	{"343/12-3", "/3/77"} {"422/000","0"},
<pre>{"432/-101", "-\7/142"}, {"432/0-22", "\1/63"}, {"432/0-11", "\5/126"}, {"432/1-32", "-\7/120"}, {"432/1-21", "-\7/180"}, {"432/1-20", "\4/105"}, {"432/2-31", "\7/140"}, {"432/2-20", "\4/105"}, {"432/2-1-1", "-\7/1252"}, {"432/3-30", "-\7/120"}, {"432/3-2-1, ", "\7/140"}, {"432/3-10", "-\7/120"}, {"432/3-2-1, ", "\7/140"}, {"432/3-1-2", "\7/148"}, {"432/4-2-1, ", "\7/116"}, {"432/4-2-2", "-\7/245"} {"#endregion public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) {     string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3);     if (m1 + m2 + m3 == 0)     {         if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; }         else         {             if (m1 == m2)             {                   if (m1 == m2)                  {</pre>	58	{"432/-202","\1/21"}, {"432/-1-12","-\2/63"},
<pre>{ "432/0-11", "\5/1226"}, { "432/1-32", "-\7/1210"},</pre>	59	{"432/-101", "-\flash / \flash / 432/0-22", \flash / 1/63"},
<pre>1</pre>	60	{"432/0-11","\\\/120"}, {"432/1-32","-\/1/210"}, {"432/0-11","\\/5/120"}, {"432/1-32","-\/1/210"},
<pre>{"432/2-1-1","-\(\)1/25"}, ("432/3-30","-\(\)1/20"}, {"432/3-2-1","-\(\)1/40"}, {"432/3-1-2","\(\)1/18"}, {"432/4-3-1","\(\)1/15"}, {"432/4-2-2","-\(\)2/45"} }; #endregion public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3); if (m1 + m2 + m3 == 0) { if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; } else { if (m1 == m2) { if (m2 != 0) {</pre>	62	$\{ (432/1-21), (7/100) \}, (432/1-20), (7/105) \},$
<pre>{     {"432/3-2-1", "-√1/140"}, {"432/3-1-2", "√1/18"},     {"432/4-3-1", "√1/15"}, {"432/4-2-2", "-√2/45"}     };     #endregion  public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3)     {         string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3);         if (m1 + m2 + m3 == 0)         {             if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; }         else             íf (m1 == m2)             {             if (m2 != 0)             {             if (isEven(j1 + j2 + j3) &amp; &amp; j1 == j2) { return 0; }         }         }         }</pre>	63	{"432/2-1-1","-\[/252"}, {"432/3-30","-\[/1/20"],
<pre>65 {"432/4-3-1","\fl5"}, {"432/4-2-2","-\fl2/45"}     }; 66     public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3)     { 70     f string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3); 71         if (m1 + m2 + m3 == 0)         { 72             if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; } 73         else             { 74             if (m1 == m2)             { 75             if (m2 != 0)             { 76                  if (isEven(j1 + j2 + j3) &amp;&amp; j1 == j2) { return 0; } 77 </pre>	64	{"432/3-2-1","-\1/140"}, {"432/3-1-2","\1/18"},
<pre> /; #endregion  /; // // // // // // // // // // // //</pre>	65	{"432/4-3-1","\1/15"}, {"432/4-2-2","-\2/45"}
<pre>boundsystem public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) {     string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3);     if (m1 + m2 + m3 == 0)     {         if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; }         else         {             if (m1 == m2)             {                  if (m2 != 0)                  {</pre>	66	F; #endrenion
<pre>69 public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3) { 70 { 71 string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3); 72 if (m1 + m2 + m3 == 0) 73 { 74 if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; } 75 else 76 { 77 if (m1 == m2) 78 { 78 if (m2 != 0) 79 { 79 if (m2 != 0) 79 { 70 if (isEven(j1 + j2 + j3) &amp;&amp; j1 == j2) { return 0; } 70 } </pre>	68	in one ope on
<pre>70 { 71 string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3); 72 if (m1 + m2 + m3 == 0) 73 { 74 if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; } 75 else 76 { 76 { 77 if (m1 == m2) 78 { 78 if (m2 != 0) 79 { 79 if (m2 != 0) 79 { 70 if (isEven(j1 + j2 + j3) &amp;&amp; j1 == j2) { return 0; } 71 72 if (isEven(j1 + j2 + j3) &amp;&amp; j1 == j2) { return 0; } 73 } 74 } 75 } 75 } 76 } 77 <math> 77 + j2 + j3 + j3</math></pre>	69	public static double GetValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3)
<pre>71 string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3); 72 if (m1 + m2 + m3 == 0) 73 { 74 if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; } 75 else 76 { 77 if (m1 == m2) 78 { 78 { 79 if (m2 != 0) 80 { 80 { 81 if (isEven(j1 + j2 + j3) &amp;&amp; j1 == j2) { return 0; } 81</pre>	70	{
<pre> /2</pre>	71	string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3);
<pre>if ((j1 + j2 - j3) &lt; 0    (j1 - j2 + j3) &lt; 0    (-j1 + j2 + j3) &lt; 0) { return 0; } else f6 {</pre>	72	11 (111 + 112 + 113 0)
<pre>75 else 76 { 77 if (m1 == m2) 78 { 79 if (m2 != 0) 80 { 81 if (isEven(j1 + j2 + j3) &amp;&amp; j1 == j2) { return 0; }</pre>	74	if $(j1 + j2 - j3) < 0    (j1 - j2 + j3) < 0    (-j1 + j2 + j3) < 0) { return 0; }$
<pre>76 { 77 if (m1 == m2) 78 { 79 if (m2 != 0) 80 { 81 if (isEven(j1 + j2 + j3) &amp;&amp; j1 == j2) { return 0; } </pre>	75	else
<pre>// if (m1 == m2) //  //  //  //  //  //  //  //  //  //</pre>	76	
<pre>79</pre>	77	1T (M1 == M2) {
80 { 81 if (isEven(j1 + j2 + j3) && j1 == j2) { return 0; }	79	if (m2 != 0)
81 if (isEven(j1 + j2 + j3) && j1 == j2) { return 0; }	80	{
	81	if (isEven(j1 + j2 + j3) && j1 == j2) { return 0; }
82 <b>6159</b>	82	else {
84 string line = GetSumbol(strKey);	84	<pre>string line = GetSumbol(strKey);</pre>
<pre>85 if (line != "not found") { return StringToDouble(line); }</pre>	85	if (line != "not found") { return StringToDouble(line); }
86 else { return SymetryMetod(j1, j2, j3, m1, m2, m3); }	86	else { return SymetryMetod(j1, j2, j3, m1, m2, m3); }

```
踞
              Sumbol3J.cs > No Selection
                                     }
  88
                                 }
  89
                                 else
  90
  91
                                 {
                                     if (m2 == m3 && m3 == 0)
  92
  93
                                     {
                                          if (isEven(j1 + j2 + j3))
  94
  95
                                          {
                                              string line = GetSumbol(strKey);
  96
                                              if (line != "not found") { return StringToDouble(line); }
  97
                                              else { return SymetryMetod(j1, j2, j3, m1, m2, m3); }
  98
  99
                                          }
 100
                                          else { return 0; }
                                     }
 101
 102
                                     else
  103
                                     {
                                          string line = GetSumbol(strKey);
if (line != "not found") { return StringToDouble(line); }
  104
 105
                                          else { return SymetryMetod(j1, j2, j3, m1, m2, m3); }
 106
 107
                                     }
  108
                                 }
 109
                            }
  111
                            else
 112
                             {
                                 string line = GetSumbol(strKey);
if (line != "not found") { return StringToDouble(line); }
 113
114
 115
                                 else { return SymetryMetod(j1, j2, j3, m1, m2, m3); }
  116
                            }
                       }
                   }
 118
 119
                   else { return 0; }
 120
               }
 121
               private static string GetSumbol(string stringKey)
 122
               {
 124
                    string result;
  125
                    try
 126
                    {
                        result = sumbols[stringKey];
                    }
 128
  129
                    catch (KeyNotFoundException e)
 130
                    {
 131
 132
                        result = "not found";
 133
                    }
 134
                    return result;
               }
 135
 136
 137
               private static double StringToDouble(string value)
 138
                    string strValue = value;
 139
 140
                    double result;
  141
  142
                    if (strValue.Contains("-\sqrt{}"))
 143
144
                    {
                        strValue = strValue.Remove(0, 2);
 145
  146
                        if (strValue.Contains("/"))
 147
                        {
                            char[] separator = { '/' };
 148
                            string[] myWords = strValue.Split(separator);
 149
  150
                            result = -1 * Math.Sqrt(Convert.ToDouble(myWords[0]) / Convert.ToDouble(myWords[1]));
 151
                        }
 152
                        else
 153
 154
                        {
  155
                            result = -1 * Math.Sqrt(Convert.ToDouble(strValue));
 156
                        }
 157
                   }
 158
                   else
  159
                    {
 160
                        if (strValue.Contains("√"))
 161
                        {
```

```
踞
             Sumbol3J.cs > No Selection
                           strValue = strValue.Remove(0, 1):
 163
 164
                           if (strValue.Contains("/"))
 165
                           {
                               char[] separator = { '/' };
 166
                               string[] myWords = strValue.Split(separator);
 167
                               result = Math.Sqrt(Convert.ToDouble(myWords[0]) / Convert.ToDouble(myWords[1]));
 168
 169
 170
171
                          }
                           else
                           {
 173
                               result = Math.Sqrt(Convert.ToDouble(strValue));
                          }
                       }
                       else
 176
 177
                       {
 178
                          if (strValue.Contains("/"))
 179
                           {
                               char[] separator = { '/' };
 180
                               string[] myWords = strValue.Split(separator);
 181
 182
                               result = Convert.ToDouble(myWords[0]) / Convert.ToDouble(myWords[1]);
 183
                          }
 184
                           else
 185
 186
                           {
 187
                               result = Convert.ToDouble(strValue);
                           }
 188
                      }
 189
 190
                  }
 191
                  return result;
 192
              }
 193
 194
 195
              private static bool isEven(int n)
 196
              {
                  return (n \% 2 == 0 ? true : false);
 197
              }
 198
 199
              private static double SymetryMetod(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3)
 200
 201
              {
                  double k = Math.Pow(-1, (j1 + j2 + j3));
 202
 203
                  double result = FindValue(j2, j1, j3, m2, m1, m3);
 204
                  if (result != 0)
 205
                  {
                       return result * k;
 206
 207
                  }
 208
                  else
 209
                  {
                       result = FindValue(j1, j3, j2, m1, m3, m2);
                       if (result != 0)
 211
 212
                       {
 213
                           return result * k;
                       }
                       else
 216
                       {
 217
                           result = FindValue(j1, j2, j3, -m1, -m2, -m3);
 218
                           if (result != 0)
                           { return result * k; }
 220
                           else
 221
                           {
                               result = FindValue(j2, j1, j3, -m2, -m1, -m3);
 222
                               if (result != 0)
                               { return result * k; }
 224
 225
                               else
 226
                               {
                                  return FindValue(j1, j3, j2, -m1, -m3, -m2);
 227
                               }
 228
 229
 230
                          }
                      }
 233
                 }
 234
              }
 235
              private static double FindValue(int j1, int j2, int j3, int m1, int m2, int m3)
 236
```

踞 Sumbol3J.cs > No Selection string strKey = String.Format("{0}{1}{2}/{3}{4}{5}", j1, j2, j3, m1, m2, m3); 238 if (m1 + m2 + m3 == 0)239 240 { if  $((j1 + j2 - j3) < 0 || (j1 - j2 + j3) < 0 || (-j1 + j2 + j3) < 0) { return 0; }$ 241 242 else { if (m1 == m2) 244 245 { if (m2 != 0) 246 247 { if (isEven(j1 + j2 + j3) && j1 == j2) { return 0; } 248 249 else 250 { string line = GetSumbol(strKey); if (line != "not found") { return StringToDouble(line); } 251 252 253 else { return 0; } 254 } 255 } 256 257 else 258 { if (m2 == m3 && m3 == 0) 259 260 { if (isEven(j1 + j2 + j3)) 261 262 { string line = GetSumbol(strKey); if (line != "not found") { return StringToDouble(line); } 263 264 265 else { return 0; } 266 3 else { return 0; } 267 } 268 else 269 270 { string line = GetSumbol(strKey); if (line != "not found") { return StringToDouble(line); } 271 else { return 0; } 274 } 275 } 276 277 } 278 else 279 { string line = GetSumbol(strKey); if (line != "not found") { return StringToDouble(line); } 280 281 282 else { return 0; } 283 } } 284 } 285 else { return 0; } 286 287 } } 288 289 } 290