

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

**Чорній Юрій Володимирович**

УДК 535.34; 537.62; 538.91; 538.958;  
54-162; 54-165.3; 543.424.2

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

### **Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в органічно- неорганічних фероїках**

Спеціальність: 105 – Прикладна фізика та наноматеріали  
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософських наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  
\_\_\_\_\_ Ю. В. Чорній

Науковий керівник: Капустяник Володимир Богданович,  
доктор фізико-математичних наук, професор

ЛЬВІВ 2022

## АНОТАЦІЯ

Чорний Ю. В. Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в органічно-неорганічних фероїках. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2022.

Робота присвячена дослідженню впливу модифікації неорганічних аніонів та ізоморфного заміщення алкіламонієвих катіонів на структуру, фазові переходи, оптико-фізичні і магнітні властивості кристалічних фероїків, які містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів.

На основі рентгеноструктурних досліджень підтверджено хімічний склад монокристалів  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (TrMAMnCl) і уточнені параметри їхньої кристалічної ґратки. Вимірювання температурної та польової залежності магнітних параметрів показали, що TrMAMnCl є одновимірним антиферомагнетиком з прихованим нахилом спінів вздовж осі *b*. Структура TrMAMnCl формується сукупністю одновимірних лінійних ланцюгів комплексів хлориду марганцю зі слабким антиферомагнітним зв'язком вздовж ланцюга, а також між ланцюгами. Широкий максимум на температурній залежності намагніченості кристала TrMAMnCl при  $T = 2,5$  К пояснений проявом екстенсивних взаємодій ближнього порядку.

На основі дослідження температурної залежності спонтанної поляризації встановлено існування невласної сегнетоелектричної фази в кристалі  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$  (TEACCB-2) нижче температури  $T_2$ . Аномалії, що відповідають цьому фазовому переходу, також спостерігалися в температурних залежностях оберненої магнітної сприйнятливості – відповідно при 227,7 К та 226,4 К залежно від орієнтації магнітного поля. Наявність аномалій магнітної сприйнятливості при  $T_2$  підтверджує як феромагнітні взаємодії у дуже вузькому діапазоні температур в околі цієї точки, так і

спонтанний магнітоелектричний ефект, що виникає у фазі, яка одночасно є невластною сегнетоелектричною та парамагнітною. Це свідчить про те, що сегнетоелектричне впорядкування тісно пов'язане з магнітною взаємодією між іонами  $\text{Co}^{2+}$ .

Визначені ефективні значення магнітних моментів для кристалів ТЕАССВ-2 є вищими, ніж значення розраховані тільки з врахуванням спінів, що є результатом спін-орбітальної взаємодії. Значення  $\mu_{\text{eff}}$ , розраховані для іона  $\text{Co}(\text{II})$ , з використанням значень  $L$ ,  $S$  та  $J$  основного терма вільного іона ( $^4\text{F}_{9/2}$ ) вказують на те, що відповідний комплекс є ізольованим і володіє тетраедричною формою, що узгоджується з даними попередніх спектроскопічних досліджень. Комплекси  $\text{Co}(\text{II})$  характеризуються антиферомагнітною взаємодією ( $\theta < 0 \text{ K}$ ) навколо центрального іона.

Запропоновано модель ємнісного датчика магнітного поля на основі кристала  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$ , який володіє магнітодіелектричним ефектом.

Методом атомно-силової мікроскопії продемонстровано, що кристали  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  (ІРАСС) характеризуються сегнетоеластоелектричною (СЕЕ) доменною структурою, подібною до відповідної у тому ж кристалі, легуваному міддю (ІРАССС). Водночас, виявлена істотна відмінність між двома кристалами. В ІРАССС на регулярну картину паралельних смуг із середньою товщиною порядку 4 мкм накладалася система доменів у вигляді тонших смуг (порядку 1 мкм). Стінки цих менших доменів розвернуті, по відношенню до стінок більших доменів, на кут, дещо менший за  $100^\circ$ . На основі проведених досліджень різних зразків кристалів ІРАСС можна зробити висновок, що їм притаманний тільки один тип доменів. Це свідчить про те, що легування міддю приводить до істотної зміни параметрів СЕЕ доменної структури. Виявлено специфічне травлення зразка ІРАСС з різною швидкістю для сусідніх СЕЕ доменів, зумовлене вологою, яка конденсується з атмосфери на поверхні кристала. Швидкість цього процесу залежить від знаку відповідного п'єзоелектричного коефіцієнта або знаку поляризації, викликаній механічним напруженням зсуву, що виникає в процесі сколювання кристала.

Встановлено, що морфологія поверхні кристалів ІРАСС, які зберігаються протягом тривалого часу (від одного до дванадцяти місяців) на відкритому повітрі, зазнає значних змін порівняно зі свіжосколотими зразками. Зокрема, на першому етапі спостерігається ріст нанокристалів, які перетворюються у мікрокристали на наступних стадіях старіння зразка. Така поведінка пов'язана з певною гігроскопічністю ІРАСС. При достатньо високій вологості навколишнього середовища вода, яка конденсується на поверхні об'ємного зразка, викликає почергові процеси розчинення монокристала та росту на його поверхні нано- або мікрокристалів, які мають габітус, схожий на габітус вихідного монокристала. Інший тип елементів, які ростуть на поверхні монокристала – це нано- або мікростержні. За якісними даними енергодисперсійного аналізу вони містять кисень, що може бути пов'язано з утворенням кристалогідрату.

На основі дослідження коливних спектрів кристала ІРАССС зроблено висновок, що його структура близька до структури вихідного кристала ІРАСС. В обох випадках аніонний комплекс має однакову симетрію і складається з трьох метал-галогенних октаедрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів. Іон  $\text{Cu}^{2+}$  у кристалі ІРАССС статистично заміщує іон  $\text{Cd}^{2+}$ . У спектрі поглинання кристала ІРАССС виявлено широку асиметричну смугу з максимумом при  $3464 \text{ см}^{-1}$ , яка не спостерігалася у вихідному кристалі. Вона пов'язана з внутрішньоіонними переходами в іоні  $\text{Cu}^{2+}$ . Температурна еволюція її інтенсивності та положення відображає зміну ступеня спотворення метал-галогенних поліедрів та корелює з висновками, зробленими раніше на основі аналізу спектрів кристалічного поля. Аналіз частот та інтенсивності коливних мод при різних температурах підтвердив наявність фазових переходів в ІРАССС при  $T_1 = 358 \text{ К}$ ,  $T_2 = 293 \text{ К}$  і  $T_3 = 253 \text{ К}$ . Високотемпературний фазовий перехід (ФП) типу зміщення при  $T_1$  чітко проявляється в ІЧ спектрах поглинання виникненням додаткових мод, які відповідають внутрішнім коливанням катіонів та їхнім обертонам. Низькотемпературні фазові переходи супроводжуються суттєвою зміною

параметрів коливних мод органічних комплексів, що відображає їхнє впорядкування.

Проведений аналіз молекулярних спектрів як вихідних кристалів ІРАСС, так і кристалів, легованих міддю. Це дозволило однозначно ідентифікувати реальні фонони, переважно залучені у формування краю поглинання. Встановлено, що ефективні значення енергій фононів, які беруть участь в електрон-фононній взаємодії (ЕФВ), дуже близькі до енергій внутрішніх коливань метал-галогенних октаедрів та скелетних коливань катіона ІРА.

Проведені спектральні дослідження засвідчили істотний вплив електрон-фононної взаємодії на положення та форму краю поглинання в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  та підтвердили існування сегнетоеластоелектричного фазового переходу при температурі  $T_c = 200,5$  К. В результаті для фази, що лежить вище від  $T_c$ , і температурної області нижче 100 К, низькоенергетичний «хвіст» крайової смуги описується емпіричним правилом Урбаха. В точці  $T_c$  виявлені аномалії на температурних залежностях параметрів правила Урбаха, зокрема  $\sigma$  і  $E'$ , характерні для ФП II роду. Значення  $\sigma_0$  виявились істотно вищими порівняно з відповідними для випадку крайової смуги локалізованих екситонів, яка спостерігалася у споріднених фероїках родини  $A_2\text{BX}_4$  з алкіламонієвим катіоном. Це свідчить про меншу силу ЕФВ у кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , що характерно для крайових смуг типу перенесення заряду. Встановлено, що розрахована ефективна енергія (хвильове число) фононів, які беруть участь у формуванні краю поглинання у СЕЕ фазі, відповідає деформаційним коливанням  $\delta(\text{Cl(II)-Cu-OH}_2)$  метал-галоген-гідратного комплексу ( $242 \text{ cm}^{-1}$ ), що спостерігалися у спектрах комбінаційного розсіювання світла кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . У високотемпературній фазі декілька фононів, пов'язаних з коливаннями кристалізаційної води, беруть участь у формуванні низькоенергетичної частини краю смуги перенесення заряду.

На основі дослідження абсорбційних спектрів з використанням теорії кристалічного поля проаналізовані температурні зміни форми і симетрії

октаедра, сформованого навколо іона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Показано, що сегнетоеластоелектричний фазовий перехід супроводжується аномальною зміною ступеня тетрагонального і ромбічного спотворення октаедрів. Теоретичні розрахунки *ab initio* в рамках теорії функціоналу густини методом GGA+U ( $U = 7,5$  eV) забезпечили адекватну ідентифікацію смуг поглинання та відповідних електронних переходів. Показано, що інтенсивні смуги поглинання, край яких спостерігався в ближній УФ ділянці спектра, для світла, поляризованого вздовж осі  $z$ , відноситься до переходів перенесення заряду з  $d$ -орбіталей  $\text{Cu}^{2+}$  на  $s$ - $p$ -гібридизовані орбіталі  $\text{Cl}^-$  та  $\text{O}^{2-}$  у нижній частині зони провідності, а для світла, поляризованого перпендикулярно до осі  $z$  – до переходів перенесення заряду з  $p$  орбіталей  $\text{Cl}^-$  на  $d$  орбіталі  $\text{Cu}^{2+}$ , тоді як фундаментальний край поглинання лежить вище від  $50000 \text{ cm}^{-1}$ .

Проведено детальне дослідження прояву розмірних ефектів у спектральних властивостях нано- та мікрокристалів  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  (DEACC), впроваджених у полімерні матриці. Встановлено, що композит з середніми розмірами нанокристалів  $160 \text{ nm}$  зазнає неперервного термохромного ФП, який, насамперед, впливає на параметри смуги перенесення заряду, але не впливає суттєво на координацію іонів  $\text{Cu}^{2+}$ .

Продемонстровано, що мікрокомпозити на основі кристалів DEACC мають термохромні властивості, дуже подібні до властивостей монокристала. Вони зазнають дещо розмитого термохромного ФП першого роду в околі  $316 \text{ K}$  (при нагріванні) у випадку латексної матриці. Мікрокомпозити з полістирольною матрицею демонструють дуже різкий термохромний ФП при значно вищій температурі –  $337 \text{ K}$ . Виявлено помітний вплив полімерної матриці на фізико-хімічні властивості і температури фазових переходів у мікрокристалах DEACC. В композиті на основі полістиролу зміщення температури ФП проявляється набагато істотніше, ніж у мікрокомпозитах на основі латексу. Оскільки полістирол є жорсткішим полімером, ніж латекс, він суттєвіше впливає на аніонну геометрію кристалів завдяки п'єзохромному ефекту, тим самим істотніше зміщуючи температуру фазового переходу.

Запропоновано спосіб отримання термохромного мікрокомполита на основі кристалів DEACC. Він характеризується чіткою і різкою зміною забарвлення, яка проявляється у спостереженні прямокутної петлі гістерезису на температурній залежності оптичної густини. Цей спосіб дозволяє отримати матеріал з термохромними властивостями в зручній області температур 326 - 337 К (залежно від напрямку зміни температури).

**Ключові слова:** Мультифероїки, фазові переходи, магнітні властивості, магнітоелектричний ефект, абсорбційні спектри, спектри КРС, ІЧ спектри, сегнетоеластоелектрики, сегнетоелектрики, нанокомпозити, мікрокомпозити.

## ABSTRACT

*Chornii Yu. V.* Influence of modification of the metal-halogen complexes and cationic substitution on the nature of phase transitions in the organic-inorganic ferroics. – Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy, specialty 105 “Applied Physics and Nanomaterials” (10 – Natural Sciences) – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2022.

The work is devoted to study of the influence of inorganic anions' modification and isomorphic substitution of alkylammonium cations on the structure, phase transitions, optical-physical and magnetic properties of the crystalline ferroics, containing in their structure complexes of the transition metal ions.

X-ray diffraction study confirmed the chemical composition and symmetry of the investigated  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (TrMAMnCl) single crystals and refined their lattice parameters. Measurements of the temperature and field dependences of the magnetic parameters have shown that TrMAMnCl behaves as a canted one-dimensional antiferromagnetic with a hidden canting of the spin along the  $b$  axis. The structure of TrMAMnCl is formed by a collection of one-dimensional linear chains of the manganese-chloride complexes with a weak antiferromagnetic coupling along the chain as well as between the chains. The broad maximum of the magnetization observed at  $T = 2,5$  K was related to the effect of noticeable short-range order.

Investigations of the temperature dependence of spontaneous polarization confirmed existence of the improper ferroelectric phase in  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$  (TEACCB-2) crystal below  $T_2$ . The anomalies corresponding to the ferroelectric phase transition were also observed in the temperature dependences of the magnetic susceptibility – respectively at 227,7 K and 226,4 K depending on the orientation of the magnetic field. Presence of the anomaly of magnetic susceptibility at  $T_2$  confirms both ferromagnetic interactions in a very small temperature range around this point



and the spontaneous magnetoelectric effect arising in the phase which simultaneously is improper ferroelectric and paramagnetic. This testifies that the ferroelectric ordering is closely connected with magnetic interactions between  $\text{Co}^{2+}$  ions.

The effective magnetic moment values calculated for TEACCB-2 crystal were found to be higher than the spin-only worth that results from a spin-orbital coupling. The values of  $\mu_{\text{eff}}$  calculated for  $\text{Co(II)}$  ion using the values of  $L$ ,  $S$  and  $J$  of the free ion ground term ( $^4F_{9/2}$ ) indicate that it is a complex with tetrahedral structure. Such a conclusion fairly well correlates with the data of previous spectroscopic studies. The analyzed  $\text{Co(II)}$  complexes are characterized by the antiferromagnetic interaction ( $\theta < 0$  K) around the central ion.

A model of a capacitive magnetic field sensor based on  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$  crystal, which possesses a magnetodielectric effect, was proposed.

Using the AFM methods it was confirmed that  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  (IPACC) crystals are characterized by the ferroelastoelectric domain structure similar to those in the same crystal doped with copper (IPACCC). On the other hand, one can suggest that there was observed a considerable difference between both crystals. In IPACCC the regular pattern of the parallel strips with an average thickness of nearly  $4 \mu\text{m}$  was superimposed with the system of the thinner strips (nearly  $1 \mu\text{m}$ ). The boundaries of smaller domains were found to be turned in respect to the boundaries of the larger domains by the angle a little less than  $100^\circ$ . On the basis of the performed investigations of different IPACC samples one can conclude that the initial crystals possess only a one type of domains. This testifies that doping with copper would considerably change the parameters of the ferroelastoelectric domain structure. The observed specific etching of a sample with a different rate for the neighboring domains is caused by water condensed from atmosphere on the crystal surface. One can suggest that this process depends on the sign of the corresponding piezoelectric coefficient or the sign of the polarization caused by the shear mechanical stress arising at the process of crystal cleavage.

It has been found that the surface morphology of IPACC crystals kept for a long time (from one up to twelve months) in the open air undergoes the considerable changes in comparison with the freshly cleaved samples. Particularly, the samples are characterized by growth of the nanocrystals on the first stage and larger microcrystals on the next stages of the sample aging. Such a behavior was related to a little hygroscopic nature of IPACC. At the enough high humidity of the environment the atmospheric water condensed on the bulk crystal surface causes the alternating process of crystal dissolving and nano- or microcrystal growth. By their shape these nano- or microcrystals look very similar to the bulk crystal habit. Another type of the elements observed on the surface would be considered as nano- or microrods. According to the qualitative data of the EDX analysis they contain oxygen that may be connected with formation of a crystal hydrate compound.

On the basis of the investigation of vibrational spectra of IPACCC crystal, it has been found that its structure is very similar to the structure of initial IPACC crystal. In all cases the anionic complex possesses the same symmetry and consists of the three distorted metal-halogen octahedra with different orientation of their axes in respect to the main crystallographic directions.  $\text{Cu}^{2+}$  ion in IPACCC crystal statistically replaces  $\text{Cd}^{2+}$  ion. In comparison with absorption spectrum of the initial crystal the new wide asymmetric band with a maximum at  $3464\text{ cm}^{-1}$  has been detected in IPACCC. It was related to intra-ion transitions in  $\text{Cu}^{2+}$ . It was shown that the temperature evolution of its intensity and position reflects the change of distortion level of the metal-halogen polyhedra and correlates with the conclusions made on the basis of analysis of the crystal field spectra. The analysis of frequencies and intensities of the vibration modes at different temperatures confirmed the phase transitions in IPACCC at  $T_1=358$ ,  $T_2=293$  K and  $T_3=253$  K. The high-temperature PT of a displacive type is clearly manifested in the IR spectra by appearance of the additional modes corresponding to the cation internal vibrations and their overtones. The low-temperature phase transitions are followed by a considerable variation of the parameters of the organic complexes' vibration modes reflecting their ordering.

Performed analysis of the vibrational spectra of the initial IPACC and doped with copper crystal allowed identification of the real phonons most of all involved into formation of the absorption edge. The effective values of the energies of phonons participating in the EPI were found to be very close to the energies of the internal vibrations of the metal-halogen octahedra and skeletal vibrations of IPA cation.

Performed spectral investigations confirmed a strong influence of the electron-phonon interaction on the position and shape of the absorption edge in  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  crystals and existence of the ferroelastoelectric phase transition at temperature  $T_c = 200,5$  K. As a result, for the phase lying above  $T_c$  and the temperature region below 100 K the low energy tail of the edge band follows the empirical Urbach's rule. At  $T_c$  point there were observed the anomalies in the temperature dependences of the Urbach's rule parameters, in particular of  $\sigma$  and  $E'$ , characteristic of the second order phase transition. The values of  $\sigma_0$  were found to be larger in comparison with those for the case of the localized exciton edge band observed in the related ferroics from  $\text{A}_2\text{BX}_4$  family with an alkylammonium cation. This testifies to a smaller strength of the EPI in  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  crystals that is characteristic of the edge bands of a charge transfer type. It has been found that the calculated effective energy of phonons participating in formation of the absorption edge in the ferroelastoelectric phase precisely coincides with the frequency of the  $\delta(\text{Cl(II)-Cu-OH}_2)$  binding vibration of the metal-halogen-hydrate complex ( $242 \text{ cm}^{-1}$ ) observed in the Raman spectra of  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  crystals. In the high temperature phase, several phonons associated with the rocking vibrations of the crystallization water are involved into formation of the low-energy part of the charge transfer band edge.

On the basis of study of  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  crystals' absorption spectra the temperature changes of the shape and symmetry of the octahedron formed around  $\text{Cu}^{2+}$  ion were analyzed using the crystal field theory. It was shown that the ferroelastoelectric phase transition is accompanied by an anomalous change of the level of tetragonal and rhombic distortion of the octahedra. *Ab initio* theoretical

calculations within the density functional theory using GGA + U method ( $U = 7.5$  eV) provided adequate identification of the absorption bands and corresponding electronic transitions. It was shown that the intense absorption bands with the absorption edge in the near ultraviolet region in the calculated spectrum for the light polarized along  $z$  axis has to be assigned to the electron transitions from  $\text{Cu}^{2+}$   $d$ -orbitals to the  $s$ - $p$ - hybridized orbitals of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{O}^{2-}$  in the bottom of the conduction band, whereas for the light polarized in the perpendicular directions – to the charge transfer from the  $p$  orbitals of  $\text{Cl}^-$  to the  $d$  orbitals  $\text{Cu}^{2+}$ . The fundamental absorption edge is located above  $50000\text{ cm}^{-1}$ .

The detailed study of the size effects' manifestation in the spectral properties of the nano- and microcrystals of  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  (DEACC) embedded into the polymer matrices were performed. It has been found that the composite with the average nanocrystals' sizes of 160 nm undergoes a continuous thermochromic PT, which, first of all, affects the charge transfer band but practically does not affect the coordination of  $\text{Cu}^{2+}$  ions.

It was shown that the microcomposites on the basis of DEACC crystals possess the thermochromic properties very similar to those in a bulk crystal. They undergo clear but a little diffused thermochromic PT of the first order in vicinity of 316 K (at heating) in the case of a latex matrix. The microcrystals with a polystyrene matrix show a very sharp thermochromic PT at 337 K. The significant effect of the polymer type on the physical and chemical properties and temperatures of PT in DEACC microcrystal was detected. The shift of the phase transition temperature is much more pronounced in the composite based on polystyrene than in the latex-based microcomposites. Since polystyrene is a more "rigid" polymer, it significantly affects the anion geometry of the crystals due to the piezochromic effect, thereby shifting the phase transition temperature.

A method of producing of the thermochromic microcomposite based on DEACC crystals was proposed. It is characterized by a clear and sharp change of color, which manifests itself in the observation of a rectangular hysteresis loop on the temperature dependence of the optical density. This method allows to obtain a

material with thermochromic properties in the convenient temperature range of 326 – 337 K (depending on the direction of temperature change).

**Key words:** Multiferroics, phase transitions, magnetic properties, magnetoelectric effect, absorption spectra, Raman spectra, IR spectra, ferroelastoelectrics, ferroelectrics, nanocomposites, microcomposites.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### *Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації*

1. Капустяник В. Вплив легування на температурну еволюцію оптичного краю поглинання в новому сегнетоеластоелектрику  $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  / В. Капустяник, П. Йонак, Р. Серкіз, **Ю. Чорній**, З. Чапля // *Журнал фізичних досліджень* – 2019. – Т.23, № 3. – С.3703. – 8 с. DOI: 10.30970/jps.23.3703
2. Kapustianyk V. Infrared Spectroscopic Study of Phase Transitions in New Ferroelastoelectric  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Crystal Doped with Copper / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, Z. Czapla, O. Czupinski // *Journal of Physical Studies*. – 2020. – V. 24, No. 3. – Art. 3703. – 8 p. DOI: 10.30970/jps.24.3703
3. Kapustianyk V. Vibration Spectroscopy Study of Ferroelastoelectric  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Doped with Copper / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, V. Rudyk, Z. Czapla, R. Cach, O. Kolomys, B. Tsykaniuk // *Acta Physica Polonica A*. – 2020. – V. 138, No. 3. – Art. 488 – 9 p. DOI: 10.12693/APhysPolA.138.488
4. Kapustianyk V. Thermochromic Properties of Nano- and Microcomposites Based on  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$  Crystals / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, S. Semak // *Journal of Physical Studies*. – 2020. – V. 24, No. 4. – Art. 4707. – 7 p. DOI: 10.30970/jps.24.4707
5. Kapustianyk V. Structure and Magnetic Properties of  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  Crystals / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, P. Demchenko, E. Khatsko // *Journal of Physical Studies*. – 2021. – V. 25, No. 2. – Art. 2701. – 4 p. DOI: 10.30970/jps.25.2701
6. Kapustianyk V. Domain Structure and Peculiarities of Surface Morphology of  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Ferroelastoelectrics / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, Z. Czapla, Yu. Eliyashevskyy, D. Podsiadła, R. Serkiz // *Acta Physica Polonica A*. – 2021. – V. 140, No. 1. – Art. 58. – 6 p. DOI: 10.12693/APhysPolA.140.58

7. Kapustianyk V. Magnetic and Ferroelectric Properties of New Potential Magnetic Multiferroic  $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$  / V. Kapustianyk, B. Cristóvão, D. Osypiuk, Yu. Eliyashevskyy, **Yu. Chornii**, B. Sadovyi // *Acta Physica Polonica A*. – 2021. – V. 140, No. 5. – Art. 450. – 5 p. DOI: 10.12693/APhysPolA.140.450
8. Капустяник В. Вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на температурну еволюцію оптичного краю поглинання кристалів тетрахлоркупрату амонію дигідрату / В. Капустяник, С. Семак, **Ю. Чорній** // *Вісник Львівського університету. Серія фізична*. – 2021. – Т. 58. – С. 85. – 13 с. DOI: 10.30970/vph.58.2021.85
9. Kapustianyk V. Manifestation of the ferroelastoelectric phase transition in the absorption spectra of  $(NH_4)_2CuCl_4 \times 2H_2O$  crystals / V. Kapustianyk, S. Semak, **Yu. Chornii**, O. Bovgyra, M. Kovalenko // *Physica B: Condensed Matter*. – 2022. – V. 639. – P. 413929. DOI: 10.1016/j.physb.2022.413929

#### **Патенти**

10. Патент на корисну модель № 150189 Україна, МПК G02F 1/00, C08L 33/00  
Спосіб отримання композитного матеріалу з покращеними термохромними властивостями. Скальський В. Р. (UA); Семак П.М. (UA); Капустяник В. Б. (UA); Семак С. І. (UA); **Чорній Ю. В.** (UA).  
№ u202104493 Заявл. 03.08.2021 р. Опубл. 12.01.2022, Бюл. №2. Власники: Фізико-механічний інститут імені Г. В. Карпенка НАН України, ЛНУ імені Івана Франка.
11. Заявка u202107212 Україна, МПК G01R 33/02, G01R 27/26. Ємнісний датчик магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту. Капустяник В. Б. (UA); Семак С. І. (UA); **Чорній Ю. В.** (UA).  
№ u202107212 Заявл. 13.12.2021. Заявник та власник ЛНУ імені Івана Франка.

*Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації*

12. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В. Б. Дослідження фазових переходів в кристалі  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  методами молекулярної спектроскопії // Тези доп. Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2019», Львів, 14-16 травня 2019, С. F5 (*усна доповідь*).
13. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В. Б., Семак С. І. Вплив розмірних ефектів на термохромні властивості мікро- і нанокомпозитів на основі кристалів  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  (DEACC) // Тези доп. школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019), Ужгород, 27-31 травня 2019, С. 120-121 (*усна доповідь*).
14. Kapustianyk V., **Chornii Yu.**, Rudyk V., Czaplá Z., Nikolenko A. Vibration Spectroscopy Study of New Ferroelastoelectric  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Doped with Copper // Abstracts of VIII International seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems», Uzhhorod, October 29-30, 2019, P. 77-80 (*стендова доповідь*).
15. Kapustianyk V., **Chornii Yu.**, Semak S. Impact of Size Effects on the Thermochromic Properties of Nano- and Microcomposites Based on  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$  Crystals // Abstracts of XXII International Seminar on - Physics and Chemistry of Solids, Lviv, June 17-19, 2020, P. 94 (*стендова доповідь*).
16. Гірняк С. І., Семак С. І., Капустяник В. Б., **Чорній Ю. В.**, Рудко М. С. Спектри поглинання та електрон-фононна взаємодія сегнетоеластоелектрика тетрахлоркупрату амонію дигідрату // Тези доп. Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2021», Львів, 18-20 травня 2021, С. В1 (*усна доповідь*).



17. **Чорний Ю. В.**, Капустяник В. Б. Магнітні властивості антиферомагнетика  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  // Тези доп. Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2021», Львів, 18-20 травня 2021, С. С8 (*усна доповідь*).
18. **Чорний Ю. В.**, Семак С. І., Капустяник В. Б. Термохромні нано- та мікрокомполіти на основі кристалів  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$  // Тези доп. Міжнародної конференції молодих вчених та аспірантів, Ужгород, 26-28 травня 2021, С. 72 (*усна доповідь*).
19. **Чорний Ю. В.**, Капустяник В. Б., Семак С. І., Рудко М. С., Васьків А. П. Температурна еволюція абсорбційних спектрів сегнетоеластоелектрика тетрахлоркупрату амонію дигідрату // Тези доп. Міжнародної конференції молодих вчених та аспірантів, Ужгород, 26-28 травня 2021, С. 74 (*усна доповідь*).
20. **Chornii Yu.**, Kapustianyk V., Eliyashevskyy Yu., Serkiz R. Peculiarities of ferroelastoelectric domain structure and nanocrystals' growth on the surface of  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  crystal // Abstracts of the International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2021), Lviv, August 25-27, 2021, P. 293 (*стендова доповідь*).
21. Kapustianyk V., Cristóvão B., Osypiuk D., Eliyashevskyy Yu., **Chornii Yu.**, Sadovyi B. Multiferroic properties of  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$  solid solution // Abstracts of X International Seminar «Properties of Ferroelectric and Superionic Systems», Uzhhorod, October 26-27, 2021, P. 59 (*стендова доповідь*).

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	22
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ ФЕРОЇКІВ І МУЛЬТИФЕРОЇКІВ З ОРГАНІЧНИМ КАТІОНОМ.....	32
1.1. Фізичні властивості, послідовності фаз і особливості структури досліджуваних кристалів.....	32
1.1.1. Кристали $A_2CuCl_4$ з алкіламін-катіоном.....	32
1.1.2. Кристали зі складними комплексами іонів міді і кадмію.....	35
1.1.3. Вплив ізоморфного заміщення галогена на послідовність фаз у кристалах типу $TEA-CoCl_{4-x}Br_x$ .....	36
1.1.4 Структура та фізичні властивості кристалів $TrMAMnCl$ .....	39
1.2. Застосування оптичної спектроскопії для дослідження фероїків з комплексами іонів перехідних металів.....	40
1.2.1. Теорія кристалічного поля .....	40
1.2.2. Методи моделювання зонно-енергетичного спектру та фізичних властивостей фероїків .....	44
1.2.3. Загальний опис методів розрахунку електронної структури .....	45
1.2.4. Прояв фазових переходів у температурній еволюції краю поглинання. Емпіричне правило Урбаха.....	47
1.2.4. Вивчення фазових переходів у фероїках методами молекулярної спектроскопії .....	49
1.3. Мультифероїки і фероїки вищого порядку. Магнітні і магнітоелектричні властивості магнітних мультифероїків.....	51
1.4. Перспективи застосування фероїків і мультифероїків .....	54
Висновки до розділу 1 .....	55
РОЗДІЛ 2. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА РОЗРАХУНКІВ .....	56
2.1. Методика вирощування кристалів та визначення їхньої структури. Підготовка зразків до експерименту .....	56
2.2. Дослідження температурних залежностей абсорбційних спектрів у видимій і ближній ультрафіолетовій областях .....	58
2.3. Методика дослідження температурних залежностей спектрів КРС та ІЧ спектрів поглинання .....	58
2.4. Методи зондової мікроскопії.....	59
2.5. Методика рентгеноструктурних досліджень .....	61

2.6. Метод енергодисперсійного аналізу .....	61
2.7. Методи дослідження діелектричної дисперсії та спонтанної поляризації .....	62
2.8. Методи дослідження магнітних властивостей кристалів .....	63
2.9. Стабілізація температури і встановлення температурних режимів .....	64
2.10. Методика комп'ютерного моделювання зонної структури.....	64
<b>РОЗДІЛ 3. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОІКІВ TrMAMnCl і TEACCB</b> .....	68
3.1. Структура кристалів TrMAMnCl.....	68
3.2. Магнітні властивості і природа магнітного впорядкування в антиферромагнетиків TrMAMnCl .....	70
3.3. Сегнетоелектричні і магнітні властивості кристалів TEACCB-2 .....	73
3.4. Перспективи прикладного застосування магнітодіелектричного ефекту у кристалах TEACCB-3 .....	81
Висновки до розділу 3 .....	86
<b>РОЗДІЛ 4. ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПРИРОДИ СЕГНЕТО-ЕЛАСТОЕЛЕКТРИЧНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ ТА ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ У КРИСТАЛАХ IRACC ТА IRACCS</b> .....	88
4.1. Доменна структура сегнетоеластоелектричних кристалів $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ .....	88
4.2. Особливості морфології поверхні і росту нанокристалів на поверхні монокристалів IRACC.....	93
4.3. Вивчення впливу часткового заміщення іона металу на структуру кристалів IRACC з використанням коливної спектроскопії.....	97
4.4. Аналіз природи сегнетоеластоелектричного фазового переходу та електрон-фононої взаємодії в кристалах IRACCS із застосуванням даних коливної спектроскопії .....	113
Висновки до розділу 4 .....	123
<b>РОЗДІЛ 5. ПРОЯВ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ В ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ МОНОКРИСТАЛІВ, НАНО- І МІКРОКРИСТАЛІВ З КОМПЛЕКСАМИ ІОНІВ МІДІ</b> .....	126
5.1. Вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на температурну еволюцію краю оптичного поглинання і електрон-фононну взаємодію у кристалах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .....	126

5.2. Аналіз температурної еволюції структури хромофорних груп у кристалах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ на основі теорії кристалічного поля та моделі DFT .....	135
5.3. Особливості спектрів перенесення заряду полімерних нанокompatитів на основі кристалів DEACC .....	150
5.4. Порівняльний аналіз термохромних властивостей монокристалів DEACC та полімерних мікрокомпозитів на їхній основі. Перспективи застосування термохромних мікрокомпозитів у термографії .....	154
Висновки до розділу 5 .....	161
ВИСНОВКИ .....	164
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	168
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ .....	185

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

ФП	– фазовий перехід;
НК	– нанокристал;
МГК	– метало-галогенний комплекс;
УФ	– ультрафіолетовий;
КрП	– кристалічне поле;
КП	– край поглинання;
ЕФВ	– електрон-(екситон-) фононна взаємодія;
ДСК	– диференціальна скануюча калориметрія;
ІРА	– ізопропіламоній;
DEA	– диетиламоній;
ІЧ	– інфрачервоний;
КРС	– комбінаційне розсіювання світла;
ЕДС	– енергодисперсійний;
ПЗ	– перенесення заряду;
АСМ	– атомно-силова мікроскопія.

## Скорочені позначення хімічних формул кристалів

ІРАСС	– $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ ;
ТЕАССВ-3	– $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$ ;
ТЕАССВ-2	– $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ ;
DEACC	– $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ ;
ІРАССС	– $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ ;
TrMAMnCl	– $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .

## ВСТУП

Актуальність теми. Пошук нових кристалічних фероїків є актуальним завданням сьогодення, оскільки такі матеріали широко використовують в пристроях функціональної електроніки, зокрема, в різних датчиках, модуляторах, перетворювачах тощо.

Поєднання одночасно магнітного та сегнетоелектричного типів упорядкування викликає особливе зацікавлення науковців через значний потенціал розвитку нових можливостей у застосуванні цих матеріалів. Такі функціональні можливості можуть включати керування намагніченістю за допомогою електричного поля або поляризацією за допомогою магнітного поля [1]. Для технічних застосувань важливо, щоб ці матеріали виявляли не тільки велику магнітоелектричну взаємодію, але й великі значення намагніченості та електричної поляризації [1]. Пошуки таких матеріалів останнім часом охоплюють усе ширший діапазон сполук, і включають також металоорганічні системи [2], де може виникнути невласна електрична поляризація внаслідок структурного перетворення. Однак ці матеріали переважно парамагнітні через вміст органічних речовин. У цьому відношенні генерування сильних магнітних взаємодій та одночасне отримання електричної поляризації в таких матеріалах є складним завданням. Зважаючи на те, що низка кристалів з комплексами іонів перехідних металів і алкіламонієвим катіоном виявилися магнітними мультифероїками, детальне вивчення магнітних властивостей таких сполук є важливою фундаментальною і прикладною проблемою.

Серед представників родини органічно-неорганічних фероїків можна виокремити ще одну групу кристалів, які потенційно теж можуть належати до класу магнітних мультифероїків. Мова йде про такі доволі екзотичні матеріали, як фероїки другого порядку, до яких, зокрема, відносяться і сегнетоеластоелектрики [3, 4]. На сьогоднішній день є доволі мало інформації щодо можливого поєднання в одному матеріалі сегнетоеластоелектричного і

магнітного типу впорядкування. Тому вивчення такого варіанта потенційних магнітних мультифероїків заслуговує окремої уваги. Дослідження доменної структури у сегнетоеластоелектриках важливі не тільки для фундаментальної фізики твердого тіла, а й для практичних застосувань. Наприклад, регулярна сегнетоеластоелектрична доменна структура в кристалах  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  (IPACCC) [4] є доволі перспективною для їхнього застосування у ролі дифракційних ґраток.

З іншого боку, фероїки і, мультифероїки зокрема, є зручними об'єктами досліджень. Комплекси іонів перехідних металів, що є хромофорними групами, слугують своєрідними зондами, які дають змогу вивчати як завгодно малі зміни стереохімії структурних груп в таких матеріалах з використанням методів оптичної спектроскопії [5-7]. При цьому, наприклад, заміщення кадмію іонами міді, може також спричинити реалізацію ефекту резонансного комбінаційного розсіювання світла. Для дослідження характеру фазових переходів доволі інформативними є і методи традиційної молекулярної спектроскопії. Такі параметри, як форма і ширина смуг в інфрачервоних (ІЧ) спектрах поглинання чи комбінаційного розсіювання світла, несуть важливу інформацію про характер деформації та взаємодію між структурними групами і молекулярну динаміку. Тому аналіз їхньої еволюції можна використати для вивчення природи фазових переходів (ФП) [7].

Важливим напрямом сучасної фізики фероїків є розробка нових матеріалів та технології покращення властивостей уже існуючих. Попри широкі можливості застосування фероїків, вирощених з водного розчину, варто зазначити їхні недоліки, пов'язані з гігроскопічністю, крихкістю та руйнуванням при порівняно невисоких температурах [6, 7]. Для вирішення цієї технічної проблеми можна застосувати технології створення мікро- і нанокомпозитів на основі монокристалів фероїків.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Ця робота виконана в лабораторіях кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

Більшість результатів отримано в рамках виконання робіт по держбюджетних темах НТ-72П «Нове покоління мультифероїків, композитних і наноструктурованих матеріалів для функціональної електроніки і фотоніки» (номер державної реєстрації №0118U003608, 2019-2020 рр.), ФТ-16 П «Новітні монокристалічні, композитні і низькорозмірні матеріали на основі фероїків, широкозонних напівпровідників і діелектриків» (номер державної реєстрації №0121U109624, 2021-2022 рр.) та гранту Національного фонду досліджень України 2020.02/0130 «Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні, фотовольтаїчні і сцинтиляційні матеріали» (номер державної реєстрації №0120U104913, 2020-2022 рр.), за якими автор працював як виконавець.

Мета роботи полягала у дослідженні впливу модифікації неорганічних аніонів та ізоморфного заміщення алкіламонієвих катіонів на структуру, фазові переходи, оптико-фізичні і магнітні властивості кристалічних фероїків, що містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів.

Для досягнення поставленої мети розв'язувались такі задачі:

1. Встановлення впливу ізоморфного заміщення іонів перехідних металів в кристалах  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  (РАССС) на температури ФП, доменну структуру та оптико-фізичні властивості кристала.
2. Отримання термохромних полімерних нано- та мікрокомпозитів на основі кристала  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  (DEACC) та пошук можливостей їхнього практичного використання.
3. Дослідження впливу катіонного і аніонного заміщення на сегнетоелектричні і магнітні властивості фероїків з комплексами іонів перехідних металів.
4. Встановлення впливу модифікації неорганічних аніонів і катіонного заміщення на спектри кристалічного поля і природу краю поглинання у фероїках з комплексами іонів перехідних металів.

Об'єктами дослідження слугували кристалічні фероїки з алкіламонієвими катіонами та аніонними комплексами перехідних металів, в



тому числі, нано- і мікрокомползити на їхній основі.

Предметом досліджень є оптико-спектральні, електрофізичні та магнітні властивості, розмірні ефекти, доменна структура, магнітоелектричні взаємодії, в досліджуваних кристалах.

Наукова новизна результатів. Результати цієї роботи є оригінальними. Під час виконання цієї роботи вперше:

- 1) Отримано та досліджено термохромні властивості нано- та мікрокомползитів на основі кристалів DEACC в полімерних матрицях. Виявлено істотний вплив типу матриці на температуру термохромного ФП в мікрокомползитах.
- 2) Досліджено сегнетоеластоелектричну доменну структуру та особливості морфології поверхні кристала  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  (PACC), а також механізм росту нанокристалів і нанотрубок на поверхні цього монокристала.
- 3) На основі аналізу молекулярних спектрів кристалів PACC та PACCC проведено дослідження впливу часткового заміщення іона металу на структуру і природу фазових переходів у кристалах PACC.
- 4) Проведений аналіз ІЧ- та спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) кристалів PACC та PACCC дозволив встановити основні параметри електрон-фононої взаємодії та ідентифікувати фонони, задіяні у формуванні оптичного краю поглинання.
- 5) Виявлені антиферромагнітне впорядкування при низьких температурах і парамагнітна поведінка у широкому діапазоні значно вищих температур у кристалі  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (TrMAMnCl).
- 6) Продемонстровано, що кристали  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$  (TEACCB-2) відносяться до магнітних мультифероїків і володіють спонтанним магнітоелектричним ефектом у сегнетоелектричній і одночасно парамагнітній фазі.
- 7) Виявлено вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на форму і температурну залежність краю оптичного поглинання і характер

та ступінь дисторсії аніонних комплексів у кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Із застосуванням розрахунків *ab initio* в рамках теорії функціоналу густини методом GGA+U ( $U = 7,5$  eV) проведена адекватна ідентифікація смуг поглинання та відповідних електронних переходів у цих кристалах.

Практичне значення отриманих результатів підтверджується патентом на корисну модель та заявкою на корисну модель, які ґрунтуються на результатах цієї роботи.

Один патент стосується способу отримання термохромного мікрокомполімера. Виявлені термохромні властивості мікрокомполімерів на основі кристалів DEACC є дуже привабливими для практичного застосування. Запропонований матеріал є негігроскопічним, механічно стійким і дуже технологічним. На його основі можна виготовляти чутливі елементи великої площі та різної форми, придатні для застосування у термографії. З іншого боку, петлі температурного гістерезису оптичного поглинання, які спостерігалися у цих мікрокомполімерах, можна розглядати як основу для оптичного запису і зберігання інформації.

Заявка стосується створення датчика магнітного поля. Ємнісний датчик магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту дає змогу отримати передбачуваний технічний результат. Процедура виготовлення є простою та дешевою порівняно з прототипами, при цьому датчик можна використовувати в ширшому діапазоні низьких температур (до 230 K) порівняно з прототипом.

Ще одним практичним аспектом є виявлення магнітоелектричного ефекту в твердих розчинах TEACCB-2 і  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$  (TEACCB-3), причому останній з цих кристалів володіє максимальним за величиною магнітодіелектричним ефектом серед усіх відомих на сьогоднішній день мультифероїків. Це є свідченням того, що за допомогою заміщення іонів галогенів можна керувати магнітними і магнітоелектричними властивостями кристалів цієї родини.

Особистий внесок. Тематика досліджень запропонована науковим

керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Капустяником В. Б. Результати отримано здобувачем особисто або при його безпосередній участі. Задачі та способи їхнього вирішення обговорювались з науковим керівником. Допомогу у вирощуванні кристалів ІРАСС та ІРАССС надав професор З. Чапля. Доц. Еліяшевський Ю.І. допоміг у проведенні магнітних досліджень та дослідженні доменної структури, а н. сп. Семак С. І. – у проведенні оптико-спектральних досліджень. Зав. лаб. Серкіз Р. Я. допомагав у проведенні енергодисперсійного аналізу досліджуваних кристалів. Доц. Демченко П. Ю. допомагав у проведенні рентгеноструктурного аналізу. В спільних роботах внесок автора в отриманні результати є переважаючим і полягає:

- для статей [8-10] – аналізі отриманих даних, написанні статті;
- для статей [11, 12] – в підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, аналізі отриманих даних, написанні статті;
- для статті [13] – в підготовці зразків до експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;
- для статті [14] – аналізі та інтерпретації отриманих даних, написанні статті;
- для статей [15, 16] – в підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, аналізі отриманих даних, написанні статті;
- для патента та заявки [17, 18] – в розробці технології виготовлення зразків, проведенні експерименту, патентному пошуку, аналізі отриманих даних, написанні заявок на патенти.

Апробація результатів. Результати дисертації було апробовано на щорічних звітних конференціях, наукових семінарах кафедри фізики твердого тіла, Науково-навчального центру «Фрактал» Львівського національного університету імені Івана Франка, а також на міжнародних семінарах та конференціях:

- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2019», 14-16

травня, 2019 р., Львів, Україна;

- Школі-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019), 27-31 травня 2019 р., Ужгород, Україна;
- VIII Міжнародному науковому семінарі «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем», 29-30 жовтня 2019 р., Ужгород, Україна;
- XXII Міжнародному семінарі з Фізики та хімії твердих тіл (eISPCS'20), 17-19 червня 2020 р., Львів, Україна;
- Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2021», 18-20 травня 2021 р., Львів, Україна;
- Міжнародній конференції молодих вчених та аспірантів «ІЕФ-2021», 26-28 травня, 2021 р., Ужгород, Україна;
- IX Міжнародній конференції «Нанотехнології та Наноматеріали» НАНО-2021, 25-27 серпня, 2021 р., Львів, Україна;
- X Міжнародному науковому семінарі «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем», 26-27 жовтня 2021 р., Ужгород, Україна;

За результатами роботи опубліковано 8 статей у наукових журналах, з яких 7 статей у виданнях, які входять до наукометричних баз даних “Scopus” та “Web of Science”: 3 статті в журналі “Acta Physica Polonica A”, 3 статті в журналі “Journal of Physical Studies”, 1 стаття в журналі «Вісник Львівського університету. Серія фізична», а також у 1 стаття у журналі «Physica B: Condensed matter», патент на корисну модель та заявка на корисну модель .

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

Перший розділ є суто оглядовим і висвітлює теоретичні основи та особливості застосування оптичної спектроскопії та методів комп’ютерного

моделювання для дослідження структурних змін у кристалічних фероїках. Також у ньому подано інформацію про структуру, послідовність фаз та базові фізичні властивості досліджуваних кристалів, проаналізовані дані щодо магнітних властивостей і магнітоелектричних взаємодій у магнітних мультифероїках.

В другому розділі подана інформація про особливості вирощування кристалів, підготовку зразків для досліджень, а також про методи експериментальних досліджень їхніх оптико-спектральних, електрофізичних і магнітних властивостей, морфології поверхні та структури. Розглянуті методики комп'ютерного моделювання зонно-енергетичної структури кристалічних фероїків.

У третьому розділі представлені результати досліджень фазових переходів і магнітних властивостей кристалів  $\text{TrMAMnCl}$  та  $\text{TEACCB-2}$ . Рентгеноструктурні дослідження кристала  $\text{TrMAMnCl}$  проводили для визначення основних параметрів його структури та хімічного складу. Магнітні дослідження кристалів  $\text{TrMAMnCl}$  підтвердили парамагнітну поведінку при температурах, вищих за температуру Нейля  $T_N = 0,98$  К. Водночас, цікавою особливістю отриманих залежностей є наявність широкого максимуму при температурі, дещо вищій за точку Нейля – при  $T = 2,5$  К. Ця аномалія віднесена до прояву екстенсивних взаємодій ближнього порядку.

Дослідження температурної залежності спонтанної поляризації підтвердили існування невласної сегнетоелектричної фази в кристалах  $\text{TEACCB-2}$  нижче  $T_2$ . Аномалії, що відповідають сегнетоелектричному фазовому переходу, також спостерігалися на температурних залежностях оберненої магнітної сприйнятливості – відповідно при 227,7 К та 226,4 К залежно від орієнтації магнітного поля. Наявність аномалії магнітної сприйнятливості при  $T_2$  підтвердила як феромагнітні взаємодії у дуже вузькому діапазоні температур в околі цієї точки, так і спонтанний магнітоелектричний ефект, що виникає у фазі, яка одночасно є невласною сегнетоелектричною та парамагнітною. Виявлення такого ефекту свідчить про

те, що сегнетоелектричне впорядкування тісно пов'язане з магнітною взаємодією між іонами  $\text{Co}^{2+}$ .

Запропоновано модель ємнісного датчика магнітного поля на основі кристала ТЕАССВ-3, який володіє магнітодіелектричним ефектом.

Четвертий розділ присвячено порівняльному дослідженню номінально чистих кристалів ІРАСС та цих же кристалів, легованих міддю – ІРАССС. Методом атомно-силової мікроскопії візуалізована сегнетоеластоелектрична доменна структура кристала ІРАСС та визначені її характеристики. Пояснено механізм росту нанокристалів та нанострижнів на поверхні монокристала ІРАСС.

Проведено порівняльний аналіз молекулярних спектрів кристалів ІРАСС та ІРАССС. Показано, що структура ІРАССС близька до структури вихідного кристала ІРАСС. В обох випадках аніонний комплекс має однакову симетрію і складається з трьох метал-галогенних октаедрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів. Іон  $\text{Cu}^{2+}$  у кристалі ІРАССС статистично заміщує іон  $\text{Cd}^{2+}$ . На основі аналізу температурної еволюції молекулярних спектрів зроблено висновки про структурні зміни при фазових переходах та про зміни параметрів електрон-фононої взаємодії у цих кристалах.

В п'ятому розділі представлені результати дослідження температурної еволюції краю оптичного поглинання в кристалі  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , підтверджено істотний вплив електрон-фононої взаємодії на положення та форму краю поглинання. Проведено вивчення впливу сегнетоеластоелектричного фазового переходу і відповідної доменної структури на спектри кристалічного поля і параметри емпіричного правила Урбаха. Проведені дослідження електронних спектрів та оптичних властивостей кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  в рамках теорії функціоналу густини методом GGA+U ( $U = 7,5$  еВ). Теоретичні розрахунки *ab initio* забезпечили адекватну ідентифікацію смуг поглинання та відповідних електронних переходів. Показано, що інтенсивні смуги поглинання, край яких

спостерігався в ближній УФ ділянці спектра, для світла, поляризованого вздовж осі  $z$ , відноситься до переходів перенесення заряду з  $d$ -орбіталей  $\text{Cu}^{2+}$  на  $s$ - $p$ -гібридизовані орбіталі  $\text{Cl}^-$  та  $\text{O}^{2-}$  у нижній частині зони провідності, а для світла, поляризованого перпендикулярно до осі  $z$  – до переходів перенесення заряду з  $p$  орбіталей  $\text{Cl}^-$  на  $d$  орбіталі  $\text{Cu}^{2+}$ . Водночас, фундаментальний край поглинання лежить вище від  $50000 \text{ cm}^{-1}$ .

Проведено детальне дослідження прояву розмірних ефектів у спектральних властивостях нано- та мікрокристалів DEACC, впроваджених у полімерні матриці різних типів (латекс та полістирол). У мікрокристалах DEACC виявлено термохромний ФП першого роду, який супроводжується різкою зміною забарвлення зразка. Продемонстровано перспективність застосування полімерних мікрокомполімерів на основі кристалів DEACC у сенсорній техніці, і зокрема, в термографії.

## РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ ФЕРОЇКІВ І МУЛЬТИФЕРОЇКІВ З ОРГАНІЧНИМ КАТІОНОМ

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

#### 1.1.1. Кристали $A_2CuCl_4$ з алкіламін-катионом

Сполуки груп  $A_2CuCl_4$  [3, 5-7, 19-22] алкіламонієвим катионом є предметом постійної уваги науковців. Кристали диетиламінтетрахлоркупрату  $(NH_2(C_2H_5)_2)_2CuCl_4$  (DEACC)) вирощені з водного розчину, належать до цієї групи матеріалів. Водночас, кристали тетрачлоркупрату амонію дигідрату  $((NH_4)_2CuCl_4 \times 2H_2O)$  можуть бути віднесені до цієї родини тільки умовно через наявність у структурі кристалізаційної води. Водночас порівняння їхніх властивостей з властивостями кристалів, які містять у свої структурі суто мідь-галогенні комплекси, може бути доволі інформативним.

Кристал DEACC зазнає чіткого стрибкоподібного термохромного фазового переходу при 311 К (при нагріванні), який супроводжується різкою зміною кольору зразка від насиченого зеленого до блідо-жовтого, пов'язаного зі зміною координації іонів міді. Така зміна проявляється у зміщенні основних спектральних смуг поглинання, які відповідають внутрішнім переходам іона  $Cu^{2+}$ , приблизно на 50 нм [6].

Кристал DEACC складається з катіонів  $DEA^+$  та мідь-галогенних комплексів (МГК), з'єднаних водневими зв'язками. Високотемпературна фаза характеризується спотвореним тетраедричним оточенням іона міді, тоді як у низькотемпературній фазі співіснують тетраедричне та плоско-квадратне оточення [5, 6, 21, 22]. При кімнатній температурі сполука належить до просторової групи  $P2_1/n$ . Параметри елементарної комірки:  $a = 7,362 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,025 \text{ \AA}$ ,  $c = 45,193 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89,94^\circ$  і  $z = 12$ . Одна асиметрична структурна



аномально велика комірка включає три тетраедричні та дев'ять плоско-квадратних іонів  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . У першому наближенні можна вважати, що вони відносяться до симетрії  $D_{2d}$ . Високотемпературна фаза є також моноклінною з просторовою групою симетрії  $P2_1/c$  ( $a = 25,055 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,531 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,455 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,6^\circ$  і  $z = 8$ ) [5, 6]. У цій фазі два незалежні комплекси  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  мають форму спотвореного тетраедра.

Проведений аналіз показує, що ключовий ефект, відповідальний за термохромний фазовий перехід першого роду, полягає у перетворенні плоско-квадратного МГК у тетраедричний при нагріванні [5-7]. Дійсно, низькотемпературна «зелена» фаза характеризується співіснуванням тетраедричної та плоско-квадратної координації іона міді, тоді як структура високотемпературної «жовтої» фази містить лише тетраедричні мідь-галогенні комплекси [5, 6].

Завдяки своїм специфічним термохромним властивостям кристали DEACC вважають перспективними матеріалами для сенсорної техніки, зокрема, для термографії, а також для оптичного запису інформації. На жаль, їхнє технічне застосування обмежене через гігроскопічність та нестабільність їхніх спектральних параметрів після багаторазового проходження температури ФП [6, 7]. Очікувалось, що впровадження нанокристалів (НК) DEACC у полімерну матрицю поліметилметакрилату (PMMA) може вирішити цю проблему. Крім цього, у такому випадку доцільно було очікувати проявів ефекту квантового обмеження та пов'язаних з ними явищ у спектрах поглинання такого типу нанокомпозитів [23-26].

В одній з попередніх робіт [27] показано, що спектри поглинання DEACC в діапазоні  $12\ 000\text{-}28\ 000 \text{ см}^{-1}$  значно модифікуються при переході від об'ємних кристалів до наноструктурованого стану. Така зміна пов'язана зі специфічним симбіозом ефекту квантового обмеження та поверхневими явищами. Ефект квантового обмеження в НК з розмірами  $10 \text{ нм}$  чітко проявився у значному звуженні смуги поглинання, що відповідає

внутрішньому переходу іона  $\text{Cu}^{2+}$ . Показано, що поверхневий натяг, який виникає на поверхні НК, пригнічує плоско-квадратну координацію, характерну для низькотемпературної фази об'ємного кристала. У результаті, термохромний фазовий перехід в нанокристалах DEACC не спостерігався [27].

Водночас, впровадження НК DEACC у полімерну матрицю дозволило чітко ідентифікувати смуги перенесення заряду (ПЗ) типу метал-ліганд  $\text{Cl } 3p \rightarrow \text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$  в спектральному діапазоні  $21\,000\text{--}26\,500\text{ см}^{-1}$ , які неможливо спостерігати в спектрах поглинання об'ємного кристала. Теоретично розраховані сили осциляторів для дозволених смуг ПЗ досить добре узгоджуються з силами осциляторів відповідних смуг в експериментально отриманих спектрах поглинання НК DEACC [27].

У будь-якому випадку, це означає, що на основі отриманих спектрів нанокompatитів з'явилася можливість визначити енергію переходів ПЗ, що неможливо для об'ємних кристалів через дуже сильне поглинання.

Водночас, відкритим залишається питання, чи можливим є спостереження чіткого термохромного фазового переходу в нанокompatитах на основі DEACC з іншими типами полімерних матриць чи у полімерних мікрокомпозитах.

Кристал тетрахлоркупрату амонію дигідрату  $((\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O})$  володіє феромагнітною фазою, при температурі, нижчій за  $0,7\text{ К}$  [20], і сегнетоеластоелектричною (СЕЕ) фазою, що лежить нижче від температури  $T_c = 200,5\text{ К}$  [3, 20]. У СЕЕ фазі ( $T < T_c$ ) макроскопічним параметром порядку є компонента тензора третього рангу, який описує п'єзоелектричний ефект. Сегнетоеластоелектричні домени відрізняються знаком цієї компоненти, а також компоненти тензора оптичної активності. Це означає, що різні орієнтаційні стани доменів можна перемикати одночасним прикладанням механічного напруження та електричного поля у відповідних напрямках [20].

Кристал  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  при кімнатній температурі належить до просторової групи  $P4_2/mnm$ . Фазовий перехід другого роду при  $T_c$  супроводжується зміною точкової симетрії  $4/mmm \rightarrow \bar{4}2m$  та спричинений впорядкуванням тетраедрів  $\text{NH}_4^+$  і деформацією октаедрів  $[\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}]$  [3]. Відомо, що абсорбційна спектроскопія є чудовим методом дослідження структурних змін, пов'язаних з деформацією хромофорних груп, в ролі яких виступають метал-галоген-гідратні комплекси.

### ***1.1.2. Кристали зі складними комплексами іонів міді і кадмію***

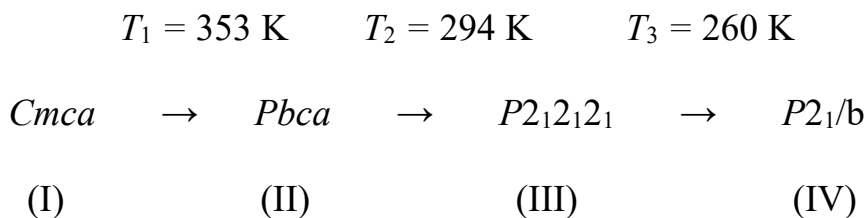
Кристалам з комплексами іонів міді і кадмію притаманна велика різноманітність типів структури. Цю особливість можна використати для оптимізації фізичних властивостей таких матеріалів шляхом катіон-аніонного заміщення [28, 29]. Варто також відзначити, що сполуки з кадмієм, які відіграють важливу роль в біологічних процесах [30], є важливими об'єктами досліджень для широкого кола науковців. До цього класу матеріалів можна віднести сполуки з різними варіантами кадмій-галогенних поліедрів:  $[\text{CdCl}_3]$  [31],  $[\text{Cd}_3\text{Cl}_9]$  [32],  $[\text{CdCl}_4]$ ,  $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}]$  [33],  $[\text{CdCl}_6]$  [34] та  $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}]$  [35].

Кристали  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2]_2\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  та  $[\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2]\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  містять у своїй структурі одновимірні полімерні ланцюги  $(\text{Cd}_3\text{Cl}_{10})_n^{4n-}$  [36], а кристалам зі структурними елементами  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}]^{4+}$  та  $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$  притаманна двовимірна шарувата структура [29].

Структура кристалів  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  складається з шарів комплексів  $\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ , з'єднаних ізопропіламонієвими катіонами (ІРА). В роботі [19] відзначено, що октаедри  $\text{CdCl}_6$  зі спільними гранями формують поліаніон  $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$ . Також, у кристалах ІРАСС виявлено низку фероїчних фазових переходів, які супроводжувалися зміною точкової групи симетрії.

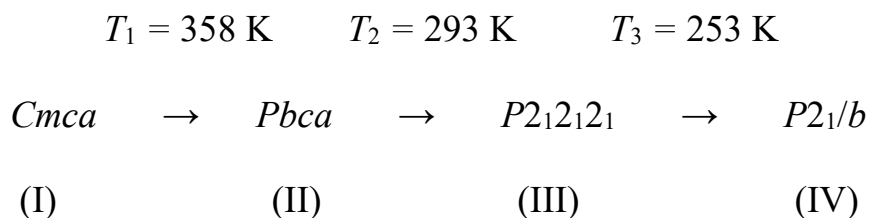
На основі дослідження діелектричних і дилатометричних властивостей, двозаломлення, теплоємності, рентгенівської дифракції, а також з

використанням методу диференційної скануючої калориметрії (ДСК) [19, 37, 38] виявили три фазові переходи, наведені на схемі нижче ( $T_1$ ,  $T_2$  і  $T_3$  позначають температури фазових переходів):



Фазовий перехід при 353 К зумовлений спотворенням аніонної підґратки (перехід типу зміщення), тоді як інші перетворення спричинені впорядкуванням катіонів. Останні результати, отримані методами ДСК та ІЧ спектроскопії, засвідчили присутність ще одного ФП при  $T_4 = 120 \text{ К}$  [39].

Вперше про властивості кристалів ІРАССС, легованих міддю, було повідомлено в [4, 40]. Було показано, що температури відповідних фазових переходів у легованих кристалах дещо зміщені порівняно з вихідним ІРАСС:



Встановлено, що фаза III є сегнетоеластоелектричною, оскільки відповідна доменна структура була візуалізована з використанням різних режимів атомно-силової мікроскопії [4]. Аналіз температурної залежності приросту оптичного двозаломлення показав, що фазовий перехід при  $T_2 = 293 \text{ К}$  відноситься до переходів I роду, близьких до переходів II роду [4].

### ***1.1.3. Вплив ізоморфного заміщення галогена на послідовність фаз у кристалах типу TEA-CoCl<sub>4-x</sub>Br<sub>x</sub>***

ФП у кристалах родини A<sub>2</sub>CoCl<sub>4</sub>, незалежно від їхньої природи, тією чи іншою мірою повинні відображатися у зміні форми і характерних розмірів

метал-галогенного поліедра. Навіть незначні зміни в координаційному оточенні іона  $\text{Co}^{2+}$  істотно впливають на форму і положення смуг поглинання, що відповідають внутрішньоіонним переходам, завдяки зміні сили і симетрії кристалічного поля (КрП). Враховуючи відсутність цілковитої ясності в картині структурних перетворень у низці кристалів групи  $\text{A}_2\text{CoCl}_4$ , актуальним завданням було вивчення впливу ФП та ізоморфного катіонного чи аніонного заміщення на спектри поглинання. З цього погляду особливо цікавим об'єктом для досліджень можна вважати тверді розчини  $\text{TEA-CoCl}_2\text{Br}_2$  (ТЕАССВ-2).

На Рис. 1.1 наведено спектри поглинання кристалів  $\text{TEA-CoCl}_4$  і твердих розчинів  $\text{TEA-CoCl}_2\text{Br}_2$ , отримані при  $T=293\text{ K}$  [41]. На підставі їхнього аналізу було зроблено висновок про те, що у  $\text{TEA-CoCl}_4$  дозволений за спіном перехід спостерігається при  $1,817\text{ eV}$  ( $14645\text{ cm}^{-1}$ ). В такому разі  $Dq=330\text{ cm}^{-1}$ , параметри Рака становлять:  $B=630\text{ cm}^{-1}$ ,  $C=2545\text{ cm}^{-1}$ , а відстань «метал-ліганд»:  $r=2,783\text{ \AA}$ . Як і у розглянутих вище кристалах, у спектрах поглинання  $\text{TEA-CoCl}_4$  проявлялися також і заборонені за спіном переходи, в той час як в  $\text{TEA-CoCl}_2\text{Br}_2$  відповідні смуги практично не спостерігалися (рис. 1.1 б). Цей факт безпосередньо пов'язаний з особливостями структури твердого розчину. Зокрема, було зроблено висновок, що в  $\text{TEA-CoCl}_2\text{Br}_2$  іони бромово частково заміщають іони хлору, утворюючи деформовані тетраедри  $\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ , а не комплекси  $\text{CoCl}_4$  і  $\text{CoBr}_4$  у рівних пропорціях. Якщо врахувати, що за такого заміщення треба очікувати зменшення сили КрП [42] унаслідок більшого розміру іона бромово, то розраховане для твердого розчину значення  $Dq = 190\text{ cm}^{-1}$  добре узгоджується із запропонованою моделлю.

Для аналізу енергетичної структури змішаних кристалів  $\text{TEA-CoCl}_2\text{Br}_2$  побудовано діаграму Танабе–Сугано з урахуванням отриманого параметра  $B=725\text{ cm}^{-1}$  [41]. Під дією порівняно невеликого КрП збуджені стани різної мультиплетності не повинні помітно перекриватися. Унаслідок цього не спостерігалось «перекачування» інтенсивності від дозволених до заборонених

за спіном переходів, і в спектрі здебільшого проявлялися смуги, які відповідають переходам між рівнями однакової мультиплетності.

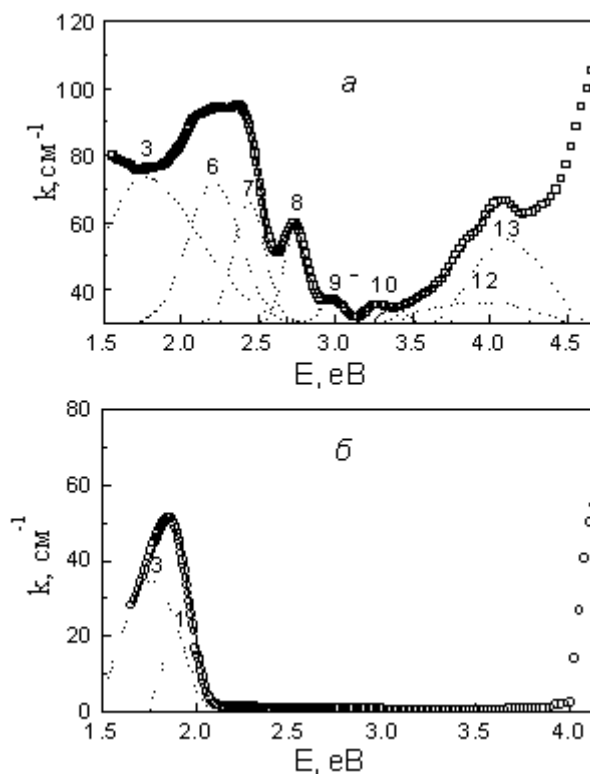


Рис. 1.1. Спектри поглинання кристалів  $\text{TEA-CoCl}_4$  (а) і  $\text{TEA-CoCl}_2\text{Br}_2$  (б), отримані в поляризованому світлі ( $E||a$ ) при  $T=293$  К

В кристалах  $\text{TEA-MeX}_4$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}$ ) виявлено чітку залежність температури ФП від радіуса галогена. Зокрема, заміщення іона  $\text{Cl}^-$  на  $\text{Br}^-$ , який є більшим за розміром, супроводжується підвищенням температури ФП у твердих розчинах  $\text{TEA-CoCl}_{4-x}\text{Br}_x$ . Проте за однакової концентрації обох іонів ( $x=2$ ) спостерігається розщеплення ФП на два. На основі попередніх досліджень [43, 44] відомо, що цей твердий розчин зазнає двох ФП I роду при  $T_1 = 246$  К і  $T_2^m = 232$  К, які проявляються на температурних залежностях діелектричних параметрів. Форма низькотемпературної аномалії і величина максимуму  $\varepsilon'_a$  дали підстави зробити припущення про можливий невласний

сегнетоелектричний ФП I роду при  $T_2$ , яке однак вимагало підтвердження прямими методами дослідження спонтанної поляризації.

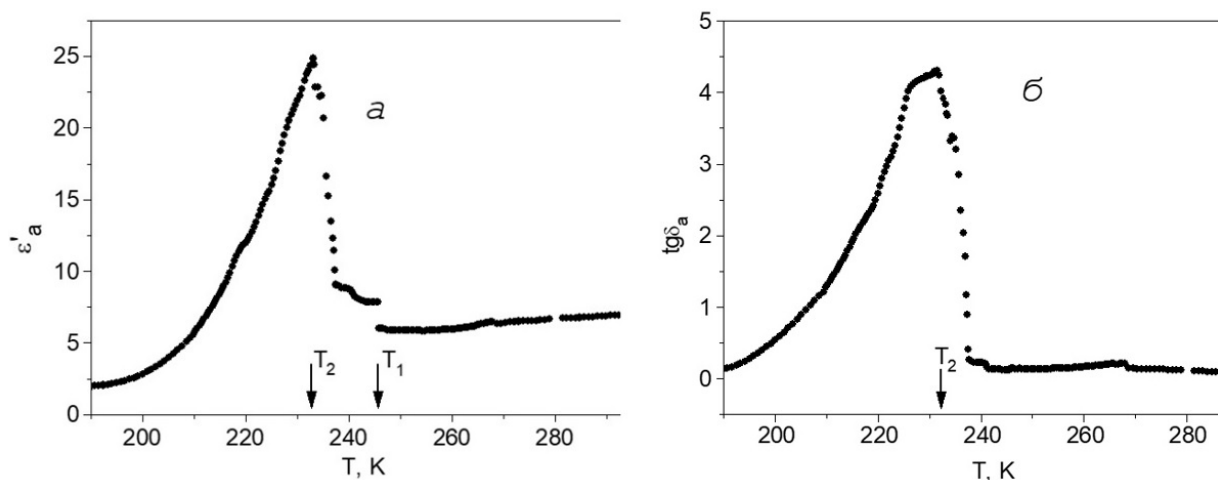


Рис. 1.2. Температурні залежності  $\varepsilon'_a$  (а) і  $\text{tg}\delta_a$  (б) для твердого розчину ТЕА-  $\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ , отримані в режимі охолодження на частоті електричного поля  $f=10$  кГц

#### 1.1.4 Структура та фізичні властивості кристалів $\text{TrMAMnCl}$

Інформація про структуру кристалів  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{TrMAMnCl}$ ) вперше були наведена в роботі [45]. Відповідно до наведених у ній даних кристал належить до орторомбічної симетрії з просторовою групою  $Pnma$ . Встановлено, що його сталі ґратки:  $a = 16,733 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,422 \text{ \AA}$  і  $c = 8,198 \text{ \AA}$ . Структура кристала складається з нескінченних ланцюгів метал-галогенних комплексів, зорієнтованих вздовж осі  $b$  і об'єднаних органічними катіонами. Відстань між найближчими іонами Mn вздовж осі  $b$  є рівною  $3,711 \text{ \AA}$ . Відношення цієї відстані до відстані Mn-Mn між ланцюгами становить 1:2,2 і є близьким до відповідних співвідношень 1:2,8 і 1:1,3 для споріднених сполук  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{MnCl}_3$  і  $\text{CsMnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  з лінійними метал-галогенними ланцюгами[45].

Відомо, що кристал зазнає антиферромагнітного впорядкування в околі температури Нейля  $T_N \approx 1 \text{ K}$  [46, 47]. На жаль, хоча у роботі [47] були досліджені дві ізоморфні сполуки –  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnBr}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  і

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  – залежності, що відображають магнітні властивості, були представлені тільки для першої зі сполук. Була тільки уточнена температура Нейля для  $\text{TrMAMnCl}$ :  $T_N = 0,98 \text{ K}$ . Це значення також було підтверджене дослідженнями магнітної теплоємності та ЕПР [48].

## **1.2. Застосування оптичної спектроскопії для дослідження фероїків з комплексами іонів перехідних металів**

Абсорбційна спектроскопія у видимій і ближній УФ областях є дуже інформативною при вивченні кристалів, що містять іони перехідних металів з незаповненою  $d$ - чи  $f$ - оболонками. До таких матеріалів відносяться і об'єкти дослідження цієї роботи, які містять комплекси іонів перехідних металів. Енергетичні рівні, що відповідають таким оболонкам, розташовані в широкій забороненій зоні діелектричних кристалів. Під впливом електричного поля лігандів енергетичні рівні іонів з незаповненими оболонками розщеплюються. Внаслідок цього стають можливими переходи електронів між цими рівнями (внутрішні  $d-d$ -переходи). Цим переходам відповідають смуги у спектрах поглинання чи люмінесценції [42]. Вивчення оптичних спектрів таких кристалів набуває самостійного значення, передусім для фізики твердого тіла, кристалографії і кристалохімії. Для аналізу абсорбційних спектрів згаданих кристалів доволі ефективними є теорія кристалічного поля та інші пов'язані з нею теоретичні моделі.

### ***1.2.1. Теорія кристалічного поля***

Основні закономірності оптичних спектрів іонів перехідних металів, рівні яких розташовані в забороненій зоні, можна зрозуміти, якщо розглядати взаємодію електромагнітного випромінювання з незаповненою електронною оболонкою, на яку діє внутрішньокристалічне електростатичне поле певної симетрії. У цьому випадку енергетичний спектр іона металу в першому



наближенні є результатом штарківського розщеплення його рівнів. Симетрія електричного поля визначається симетрією позиції іона у кристалічній ґратці. Така модель отримала назву теорії кристалічного поля. Незважаючи на простоту такої моделі, її успішно застосовують для інтерпретації та систематизації схем енергетичних рівнів в широкому спектральному діапазоні. Перевагою теорії КрП є те, що вона дає змогу застосовувати у спектроскопії кристалів обчислювальний апарат квантової механіки вільного атома. Висновки цієї теорії, які впливають безпосередньо із симетрії задачі, зберігають свою силу і в узагальненій теорії, яка враховує електронну структуру парамагнітного іона і його лігандів [49].

Використання теорії КрП є доволі плідним для вирішення завдань, поставлених у цій роботі:

- а) визначення типу оточення іонів металу і їхнього координаційного числа шляхом інтерпретації їхніх оптичних електронних спектрів в рамках альтернативних моделей будови комплексу;
- б) передбачення відносних енергій усіх переходів на основі ідентифікації деяких з них;
- в) передбачення енергій переходів у комплексах з невідомими лігандами на основі експериментально визначених наборів значень параметра кристалічного поля  $Dq$ ;
- г) отримання якісної інформації щодо природи зв'язку метал-ліганд.

Теорія КрП є успішною, завдяки тому, що у її основі лежать симетрійні підходи. Варто зазначити, що для отримання детальнішої хімічної інформації обробку експериментальних даних доцільно здійснювати в рамках інших підходів, з яких варто відзначити гамільтоніани нормованих сферичних гармонік і модель кутового перекривання. Аспекти теорії КрП, які ґрунтуються на міркуваннях симетрії, справедливі завжди. Зокрема, важливе значення мають діаграми розщеплення в кристалічному полі, які дозволяють

оцінити очікуване число електронних переходів для комплексу з довільною геометрією.

Діаграми, переважно, будують на основі теоретико-групових міркувань, якщо можна обійтись без числових значень енергій переходів. Такий підхід до розв'язання завдань, поставлених у роботі, є досить ефективним, якщо взяти до уваги можливість порівняння результатів аналізу з 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. Вони дають змогу спростити задачу, з одного боку, і наближено розв'язати її, а з іншого боку – 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 лігандами  $V_{kp}$  можна в першому наближенні описати як штарківське розщеплення його рівнів в деякому усередненому КрП. Також, необхідно розглянути спіно-орбітальну взаємодію  $V_{SO}$ . Гамільтоніан для іона перехідного металу в кристалі має такий вигляд [49]:

$$H = H_0' + V_{ee'} + V_{kp} + V_{SO} . \quad (1.1)$$

Для розв'язання рівняння Шредінгера застосовують наближені методи, оскільки отримати точний розв'язок з гамільтоніаном (1.1) для багатоелектронного іона практично неможливо.

Для цього необхідно порівняти порядок значень членів у гамільтоніані (1.1). 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  $V_{kp}$  і  $V_{SO}$  як збурення. Також

можна розглядати рух електронів у центрально-симетричному самоузгодженому полі ядра, оточуючих іонів і решти електронів  $U(\mathbf{r}_j)$ , замість кулонівської взаємодії всіх електронів з ядром  $Ze^2/r_j$ . Тоді в нульовому наближенні:

$$H_0\Psi = E\Psi, \quad (1.2)$$

де замість  $H_0'$ :

$$H_0 = \sum_{j=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_j^2 - eU(r_j) \right). \quad (1.3)$$

Дію решти членів у гамільтоніані:

$$V = V_{ee} + V_{кр} + V_{SO} \quad (1.4)$$

можна розглянути в рамках теорії збурень, якщо обмежитись випадком, коли енергетичні інтервали між рівнями  $E_0(K)$  різних конфігурацій  $(n_1l_1, n_2l_2, \dots, n_Nl_N)$  є достатньо великими порівняно зі збуренням  $V$ .

Задача полягає в тому, щоб знайти розщеплення рівня  $E(K)$  під дією збурення (1.4). Для розрахунку матриці цього збурення треба вибрати певним чином повну (для конфігурації  $K$ ) систему багатоелектронних хвильових функцій  $\Psi$  нульового наближення. Це можна зробити різними способами залежно від співвідношення членів  $V_{ee}$ ,  $V_{кр}$  і  $V_{SO}$ .

Випадки сильного КрП ( $V_{SO} \ll V_{ee} \ll V_{кр}$ ) та проміжного КрП ( $V_{SO} \ll V_{ee} \sim V_{кр}$ ) реалізуються для іонів групи заліза ( $Me = Cd, Cu, Co, Mn$ ), які є об'єктами дослідження. В наближенні сильного поля спершу розглядають

взаємодію електронів з полем лігандів, яка приводить до добре відомих дійсних  $d$ -орбіталей, а потім вводять міжелектронне відштовхування як збурення поля лігандів.

Задача розв'язують точно в рамках одноконфігураційної моделі або використовують методи теорії збурень – усе це після вибору повної системи функцій нульового наближення. Для кубічної та основних точкових груп нижчої симетрії взаємодію усіх термів  $d^n$ -конфігурацій враховано в матрицях  $V_{ee}+V_{кр}$  [49]. Якщо ж розв'язувати задачу послідовним застосуванням теорії збурень для різних членів в (1.1) без урахування взаємодії термів, то природно, що кількісно результати залежатимуть від порядку, в якому враховуються  $V_{ee}, V_{кр}$  і  $V_{SO}$ .

Задача істотно спрощується для сполук, що містять комплекси іонів міді  $\text{Cu}^{2+}$ . З погляду спектроскопії їхня електронна конфігурація  $3d^9$ , в якій для заповнення оболонки бракує одного електрона, практично еквівалентна конфігурації  $3d^1$  з одним електроном, а точніше діркою. Єдиною відмінністю буде зміна знака розщеплення енергетичних рівнів в зовнішньому полі лігандів, що відповідає заміні електрона на дірку. Для атомів міді можна знехтувати і спін-орбітальною взаємодією. Тому у співвідношенні (1.4) залишиться тільки один член  $V_{кр}$  [7]. За таких обставин для вирішення задач, поставлених у цій дисертаційній роботі стосовно впливу фазових переходів на структуру і ступінь деформації хромофорних груп, в ролі яких виступають комплекси іонів  $\text{Cu}^{2+}$ , достатньою буде побудова діаграм розщеплення енергетичних рівнів  $d$ -електронів під впливом поля лігандів різної симетрії і встановлення їхньої кореляції з експериментальними спектрами поглинання.

### ***1.2.2. Методи моделювання зонно-енергетичного спектру та фізичних властивостей фероїків***

Поряд з теорією кристалічного поля, яка дає змогу проводити розрахунки електронного спектра на основі експериментальних абсорбційних

спектрів, ефективним методом дослідження є теоретичні розрахунки *ab initio*, які дають інформацію на основі мікроскопічних параметрів для розуміння кореляції між структурою та властивостями матеріалу. Проте теоретичних досліджень структури та фізичних властивостей фероїків з комплексами іонів міді, кобальту і марганцю мало. Зокрема, серед шаруватих сполук родини  $A_2MeX_4$  (де  $A$  – органічний катіон,  $Me$  – метал,  $X$  – галоген) найбільше досліджені експериментально перовскіти  $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ , у яких  $n = 0, 1, 2, \dots$  [50, 51]. У роботі [28] вперше проведено розрахунки параметрів електронних та магнітних властивостей трьох гібридних органічно-неорганічних матеріалів:  $(NH_4)_2CuCl_4$ ,  $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$  і  $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$  в межах теорії функціоналу щільності (DFT) з врахуванням одночастинкової кулонівської взаємодії.

Деякі результати досліджень зонно-енергетичного спектру кристалів  $A_2MeX_4$  наведені і в роботах [52, 53]. Проте, до цього часу не з'ясовані зонно-енергетичний спектр та особливості структури таких матеріалів. Застосування такого роду теоретичних досліджень особливо актуальне для тих гібридних органічно-неорганічних кристалів, для яких інтерпретація електронних переходів на основі суто експериментальних досліджень є неоднозначною.

### ***1.2.3. Загальний опис методів розрахунку електронної структури***

Задача про електронну структуру полягає в знаходженні енергій і хвильових функцій системи з великої кількості ( $\sim 10^{23}$  для кристалічних тіл) взаємодіючих ферміонів. Очевидно, що для кількісного опису подібної системи необхідно використовувати певні спрощення, основним з яких є одноелектронне наближення. В його рамках вважають, що кожен електрон рухається незалежно від інших, за винятком того, що електрони підлягають принципу заборони Паулі і кожен з них «відчуває» усереднений потенціал, утворений іншими електронами, і потенціал нерухомих позитивно

заряджених ядер (в рамках наближення Борна-Оппенгеймера, яке ґрунтується на значній різниці мас електронів і ядер).

В результаті задача зводиться до знаходження власних функцій і власних значень одноелектронного рівняння Шредінґера:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j\phi_j(\mathbf{r}). \quad (1.5)$$

Рівняння (1.5) записано в атомних одиницях енергії. Потенціал  $V$  зазвичай представляють як ефективний одноелектронний потенціал, що складається з електричного поля ядер і зарядової щільності всіх електронів плюс поправки для обліку обміну і кореляції.  $V$  часто визначають самоузгодженим шляхом, в ході якого розв'язок рівняння (1.5) використовують для побудови нового, уточненого потенціалу  $V$ . Для цього одноелектронні стани, отримані з розв'язку (1.5), заповнюють відповідно до принципу заборони Паулі і отримують електронну щільність:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (1.6)$$

де  $N$  – число електронів в системі. Нове поле, яке утворюється цим просторовим розподілом зарядів, знаходять, розв'язуючи рівняння Пуассона:

$$\Delta u(\mathbf{r}) = -8\pi n(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

До нього додаються поле точкових зарядів і поправки для обліку обміну і кореляції.

Однак, навіть незважаючи на вказані спрощення, рівняння (1.5) неможливо розв'язати точно для реальних матеріалів. Для пошуку його наближених розв'язків розроблено безліч методів.

Для структур, які володіють трансляційною симетрією, найприродніше розкласти  $\phi_j(\mathbf{r})$  в ряд за плоскими хвилями. Перевагою такого базисного набору є можливість систематичного поліпшення точності розрахунку шляхом підвищення числа плоских хвиль.

Доцільно також звернути увагу на вибір методу поправок, пов'язаних з електронним обміном і кореляцією. Завдання опису електрон-електронної взаємодії часто вирішується за допомогою застосування теорії функціонала електронної щільності (DFT), в рамках якої основний стан багатоелектронної системи, що знаходиться в зовнішньому потенціалі  $V$ , однозначно визначає цей потенціал. Оскільки електронна щільність визначає також число частинок в системі, вона визначає повний гамільтоніан системи.

#### ***1.2.4. Прояв фазових переходів у температурній еволюції краю поглинання. Емпіричне правило Урбаха***

Дослідження температурних залежностей оптичного краю поглинання (КП) є одним з ефективних методів вивчення ФП. Такий підхід є корисним при систематичному дослідженні фероїків певного класу. Адже незважаючи на чималу кількість праць, присвячених аналізу емпіричного правила Урбаха, тільки незначна їхня частина стосується кристалів з ФП [54-56]. На сьогодні існують різні теоретичні моделі, які пояснюють походження цього емпіричного правила [57, 58].

В кристалах з комплексами іонів перехідних металів варто враховувати ще й температурну еволюцію смуг поглинання, які відповідають внутрішньоіонним  $d-d$  переходам, а також переходам перенесення заряду [42]. Зміна оточення іона металу при ФП може супроводжуватися істотною зміною спектра поглинання. В такому випадку кристал зазнає термохромного фазового переходу [5], який супроводжується зміною забарвлення. Забарвлення кристалів пов'язане як з наявністю іонів з незаповненими  $3d$ -оболонками, так і з положенням краю поглинання. Край поглинання можна віднести до власного поглинання (електронний перехід із зони валентності до

зони провідності) чи смуги перенесення заряду або екситонної смуги. Більшості досліджуваних кристалів притаманне перенесення заряду типу ліганд-метал, але можливий також варіант перенесення заряду метал-ліганд [42, 56].

Аналіз температурної еволюції форми КП та його положення слугує важливим джерелом інформації про динаміку ґратки і природи ФП у кристалі.

Як згадувалось вище, поведінка фундаментального КП описується емпіричним правилом Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp \left\{ \frac{\sigma(T)}{k_B T} (\hbar\omega - E_0) \right\}, \quad (1.8)$$

де  $\alpha_0$ ,  $E_0$  – константи;  $\hbar\omega$  – енергія фотонів, а  $k_B$  – стала Больцмана. Параметр  $\sigma(T)$  характеризує ступінь розмиття КП [59].

Більшість дослідників вважає, що така експоненціальна залежність зумовлена електрон- або екситон-фононою взаємодією [55].

Попри активність та наполегливість науковців у спробах пояснити емпіричне співвідношення (1.8), все ще залишається багато нерозв'язаних проблем. Однією з них є велике число теоретичних моделей. Для багатьох сполук притаманне їм урбахівське розмиття КП пов'язують з екситон-фононою взаємодією [58, 60].

Є два наближення у вирішенні цієї проблеми. В першому враховують збурення вищого порядку щодо екситон-фононої взаємодії [60]. У другому використовується модель екситона, тимчасово захопленого локальною деформацією ґратки при термічних коливаннях. Перехід до такого стану трактується за аналогією з домішковим екситоном [58]. Перше наближення пов'язане з мобільною природою екситона, а друге – з його локалізованим характером.



Крім цього, деякі автори розглядають правило Урбаха в моделі електрон-фононої взаємодії. В моделі, яку використали у роботі [61], описують взаємодію валентних електронів з моноенергетичними фононами. В інших працях розглядають оптичні переходи за участю поляронів [62, 63]. Через різноманітність підходів виникають певні труднощі з термінологією, в окремих випадках навіть важко визначити, який тип взаємодії спостерігався в експерименті: електрон- чи екситон-фононна взаємодія. Ситуація полегшується при розгляді екситонів Ваньє. В цьому випадку можна розділити електрон- та «дірково»-фононну взаємодії [64], які можна розглядати незалежно. При цьому, аналізуючи експериментальні результати, варто використовувати аббревіатуру ЕФВ, вважаючи цей термін дуальним – електрон-(екситон-) фононна взаємодія. Якщо використовувати конкретні моделі для опису спектральних залежностей, немає необхідності такого застереження.

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

Усі фази у фероїках, в тому числі співмірні і вихідні, на відміну від НС фаз, зазвичай відзначаються сходженням прямих  $\ln\alpha=f(E)$ , тобто правило Урбаха виконується. При цьому, кожній фазі відповідає своя пара координат  $E_0$  і  $\alpha_0$ . Вони в першому наближенні характеризують положення максимуму крайової смуги при абсолютному нулі температури.

#### ***1.2.4. Вивчення фазових переходів у фероїках методами молекулярної спектроскопії***

Інформацію, яку отримують з ІЧ спектроскопії при вивченні структурних фазових переходів, можна поділити на два класи: а) дані щодо симетрії фаз; б) інформацію щодо механізмів ФП, передусім коли перехід є феродисторсійним і може включати полярну м'яку моду в центрі зони

Бриллюена. Коли власні вектори коливної моди є такими, що центр ваги позитивно заряджених іонів не збігається у певний момент руху з центром ваги негативно заряджених іонів, коливання називається полярною модою і є активним в ІЧ спектроскопії. Нижче від температури ФП, пониження симетрії завдяки структурним деформаціям проявляє себе у виникненні нових мод в ІЧ спектрі. Температурна залежність їхньої інтенсивності (сили осцилятора) безпосередньо визначає амплітуду структурної деформації відносно високотемпературної фази. Деформація зазвичай зростає при охолодженні у низькотемпературній фаз [7].

Теоретико-груповим аналізом можна передбачити число ІЧ-активних мод, однак неможливо визначити їхню інтенсивність. Наприклад, деякі моди, передбачені симетрійним розглядом, які однак відзначаються слабкими миттєвими дипольними моментами, можуть не спостерігатися. У такій ситуації інформативними можуть стати спектри КРС [7].

У кожному випадку, якщо кристалічна структура складається з квазі-молекулярних компонент, аналіз позиційної симетрії в поєднанні з температурною залежністю інтенсивності внутрішніх мод, що з'являються у низькотемпературній фазі, надаватиме додаткову інформацію щодо деформації ковалентних груп. Подібний аналіз зовнішніх мод проінформує про відносне зміщення цих структурних груп щодо катіонів. ІЧ спектроскопія дає вичерпну інформацію, якщо механізм ФП передбачає полярне збудження [7].

При інтерпретації коливних спектрів важливими є моди при нульовому значенні хвильового вектора – фундаментальні коливні моди. Щоб визначити фундаментальні коливання, достатньо проаналізувати коливання атомів примітивної комірки. У зв'язку з характером сил, що діють між атомами в складній кристалічній ґратці, доцільним є виокремлення груп атомів, які можна розглядати як окремі структурні одиниці. В кристалі ІРАСС, наприклад, виокремлюють такі групи як  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3$  (ІРА) та  $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$  [7].

### 1.3. Мультифероїки і фероїки вищого порядку. Магнітні і магнітоелектричні властивості магнітних мультифероїків

Мультифероїками називають кристали, які поєднують в собі різні типи впорядкування, наприклад, сегнетоелектричні або антисегнетоелектричні властивості з одного боку та феромагнітні або антиферомагнітні з іншого. Цей конкретний приклад відповідає так званим магнітним мультифероїкам [1].

Для практичного застосування є важливим, щоб у мультифероїках були пов'язані діелектричні, магнітні та інші властивості. На основі таких матеріалів запропоновано цілу низку принципово нових пристроїв і приладів, у 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 сенсори електричних і магнітних полів, температури і тиску тощо) [1, 2].

Природа магнетизму на мікроскопічному рівні, зазвичай, є однаковою в усіх магнітних матеріалах, які одночасно є діелектриками – це наявність локалізованих електронів на частково заповнених  $d$  або  $f$  оболонках іонів перехідних і рідкісноземельних металів, які мають магнітний момент [65].

Ситуація в сегнетоелектриках зовсім інша. Існує кілька різних мікроскопічних механізмів виникнення спонтанної поляризації і, відповідно, розрізняють два типи мультифероїків [66]. 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. Сегнетоелектричні властивості з'являються переважно при вищих температурах, ніж магнітне впорядкування. Спонтанна поляризація є зазвичай великою в таких матеріалах. Кристали  $\text{BiFeO}_3$  і  $\text{YMnO}_3$  є представниками цього типу мультифероїків.

До другого типу мультифероїків належать матеріали, в яких магнетизм викликає сегнетоелектричні властивості з сильним взаємним зв'язком між ними. В таких матеріалах поляризація, як правило, є невеликою. У мультифероїках другого типу сегнетоелектричні властивості існують тільки в магнітовпорядкованих станах і викликані певним типом магнетизму [66]. Кристали  $TbMnO_3$ ,  $Ni_3V_2O_6$ ,  $MnWO_4$  належать до цього типу мультифероїків. Мультифероїки, які відносяться до другого типу, виявлені порівняно недавно. Тому зараз також активно досліджують композити на їхній основі. Такі композити складаються з феромагнетиків і сегнетоелектриків у вигляді багатосарових наноструктур.

В останні десятиліття увагу дослідників привернули фероїки вищого порядку. Фізичні величини, які пояснюють зміну симетрії при ФП у фероїках I порядку (параметри переходу), являють собою вектори (наприклад, поляризація) або тензори другого рангу (наприклад, деформація). Таким чином, фактично класифікувати фазові переходи можна за критеріями, які ґрунтуються на появі нових компонентів будь-якого з цих тензорів. У фероїках вищого порядку параметром переходу є компоненти тензорів вищого порядку. Зокрема, сегнетоеластоелектричні фазові переходи характеризуються появою нових компонентів п'єзоелектричного тензора  $d_{ijk}$ , а сегнетобіеластичні переходи відповідно характеризуються появою нових компонентів тензора пружної податливості  $s_{ijkl}$  у фероїчній фазі. Легко зрозуміти, що в будь-якій сегнетоеластоелектричній фазі також виникають нові компоненти електрооптичного коефіцієнта  $r_{ijk}$  і компоненти тензорів, що описують нелінійно-оптичні властивості, наприклад, генерацію другої гармонії. Перелічені матеріали являють собою вторинні фероїки [67] або фероїки другого порядку [68].

Взаємодію сегнетоелектричних та магнітних властивостей називають магнітоелектричним ефектом. Він полягає в тому, що намагніченість  $M$  можна змінювати електричним полем  $E$ , а електричну поляризацію  $P$  – магнітним

полем  $H$  [69]. Лінійний магнітоелектричний ефект у слабких полях описують такими формулами:

$$\begin{aligned} P_i(E, H) &= \chi_{ij}E + \alpha_{ij}H_j, \\ M_i(E, H) &= \mu_{ij}H_j + \alpha_{ij}E_j. \end{aligned} \quad (1.9)$$

де  $\chi_{ij}$ ,  $\mu_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$  – компоненти тензорів електричної, магнітної і змішаної магнітоелектричної сприйнятливості відповідно.

Члени, які входять у співвідношення (1.9) пропорційні до напруженостей магнітного та електричного полів. Це пояснює той факт, що властивостями матеріалів можна керувати за допомогою як електричного, так і магнітного поля.

Магнітоелектричний ефект можна спостерігати лише в системах, несиметричних щодо інверсії часу [70]. Прикладення зовнішнього магнітного поля також приводить до зняття інверсії часу.

Оскільки, лінійний магнітоелектричний ефект включає лінійні члени по магнітному та електричному полях, система не повинна володіти ні симетрією інверсії часу, ані просторовою інверсією.

Серед однофазних матеріалів найбільшим магнітоелектричним ефектом володіють  $TbMnO_3$ ,  $BiMnO_3$ ,  $BiFeO_3$ ,  $DyMnO_3$  і  $CdCr_2S_4$ . В усіх цих системах магнітне поле істотно впливає і на електричну поляризацію.

Ще одним прикладом магнітоелектричної взаємодії є магнітоємнісний ефект, який ще називають магнітодіелектричним. Його суть полягає у зміні діелектричної проникності під впливом магнітного поля. Магнітодіелектричний ефект характеризують відносною зміною діелектричної проникності в магнітному полі [69, 70]:

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

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

#### 1.4. Перспективи застосування фероїків і мультифероїків

З розвитком електроніки зростає потреба у пошуку нових матеріалів. Органічно-неорганічні кристалічні фероїки з комплексами перехідних металів є привабливими для використання у різних галузях електроніки, у тім числі, в сенсорній і комп'ютерній техніці. Мультифероїки з магнітоелектричним ефектом є перспективними для використання в пристроях магнітної пам'яті, мікроелектроніці та сенсорній техніці. Вони характеризуються виникненням спонтанної поляризації під дією магнітного поля і намагнічення під впливом прикладеного електричного поля [69-71]. Ці кристали є насамперед перспективними для створення пристроїв запису інформації.

Привабливими є також мультифероїки з магнітодіелектричним ефектом. На сьогодні для вимірювання магнітного поля використовують сенсори Холла та елементи на гігантському магнітоопорі. Також використовують індуктивні сенсори для реєстрації змінних полів. Саме мультифероїки з магнітодіелектричним ефектом можна використати для реєстрації магнітних полів. Великі перспективи мультифероїків є і у спінтроніці. Це – новий напрям у мікроелектроніці, який використовує транспортні властивості спін-поляризованих електронів [71].

Виявлені термохромні властивості кристалів з алкіламонієвим катіоном є дуже привабливими для практичного застосування. Ці матеріали можна використати для термографії. З іншого боку, притаманні їм петлі гістерезису на температурних залежностях коефіцієнта поглинання теж можуть бути привабливими для оптичного запису і зберігання інформації.

## **Висновки до розділу 1**

У цьому розділі представлені дані про структуру та базові фізичні властивості кристалічних фероїків з алкіламін-катионом. Наведена інформація є основою для подальшого аналізу їхніх нових виявлених фізичних властивостей.

Іони перехідних металів, які входять у структуру таких кристалів, є своєрідним зондом, що допомагає вивчати як завгодно малі структурні зміни при ФП методами оптичної спектроскопії. Водночас, переважну більшість цих кристалів можна вважати потенційними магнітними мультифероїками. Отже, важливим є дослідження кристалів такого типу, зокрема, з використанням ізоморфного заміщення катіонів та аніонів з метою модифікації їхніх властивостей та отримання матеріалів з принципово новими ефектами і властивостями.

## РОЗДІЛ 2. ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ І МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА РОЗРАХУНКІВ

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

Кристали вирощували методом повільного випаровування розчинника при кімнатній температурі з насичених водних розчинів відповідних солей, взятих у стехіометричному співвідношенні:

- $\text{CuCl}_2$  і  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$  для DEACC;
- $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$ ,  $\text{CoCl}_2$  і  $\text{CoBr}_2$  для TEACCB-3 та TEACCB-2;
- $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{Cl}$  і  $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  для TrMAMnCl;
- $\text{CdCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$  та  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  для IPACCC;
- $\text{CdCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  та  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  для IPACC;
- $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .

Великі та оптично якісні кристали отримували приблизно упродовж 4 тижнів.



Рис. 2.1. Фотографії вирощених кристалів DEACC та TEACCB-3



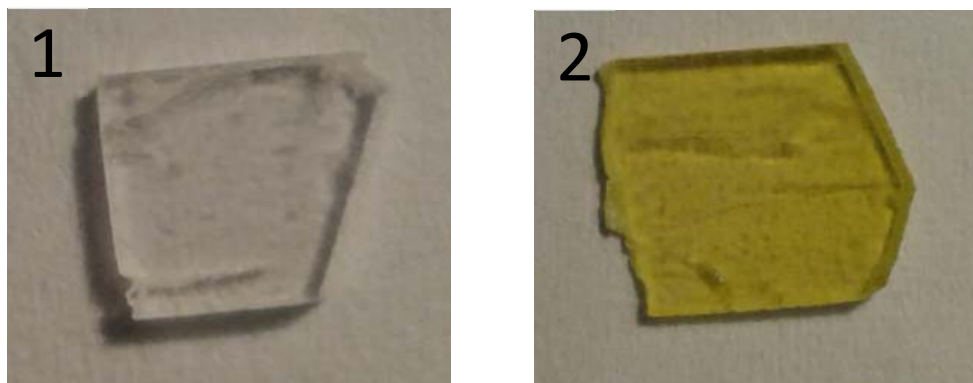


Рис. 2.2. Фотографії вирощених кристалів IPACC (1) та IPACCC (2)

Зразки для діелектричних досліджень вирізали з монокристалів у формі плоскопаралельних пластинок. Шліфування і полірування зразків проводили з використанням алмазної пасти M1/0. Аналогічним чином полірували і шліфували зразки для магнітних і оптико-спектральних досліджень.

Приготування нанокомпозитів полягало в диспергуванні нанокристалів DEACC в рідкому полімері. Як полімерну матрицю використовували полікарбонат (ПК). Отриману суміш обробляли акустичним полем протягом години, потім фільтрували та наносили на скляну підкладку BK7 методом spin coating. Нанокристали заданого розміру виокремлювали з допомогою мембранного фільтра. Як впливає з даних растрової електронної мікроскопії, середній діаметр НК у цьому випадку становив 160 нм. Використання полікарбонатних матриць дозволяє уникнути впливу значних механічних напружень на НК, які зазвичай спостерігаються при використанні традиційних «жорстких» полімерів [72, 73].

Приготування мікрокомпозитів полягало в диспергуванні мікрочисталів DEACC у рідкому полімері. Як полімерні матриці використовували латекс і полістирол (ПС). Спершу монокристали DEACC були механічно розшаровані в «порошок». Мікрочистали певного розміру, дисперговані в рідкому полімері, відбирали за допомогою фільтра, і

приготовлений композит наносили на скляну підкладку BK7 методом spin coating. Як випливає з даних оптичної мікроскопії, середні розміри МК в латексі були близькі до 20 мкм, а в ПС – близько 200 мкм. Отримані таким способом зразки були якісними та стабільними щодо впливу навколишнього середовища. Зразки не були гігроскопічними на відміну від об'ємних кристалів.

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

Дослідження спектрів поглинання проводили в ультрафіолетовій і видимій областях (200 ÷ 800 нм). При цьому охоплювалась область енергій, у котрій спостерігалися смуги, що відповідають внутрішньоіонним переходам, смуги перенесення заряду і край оптичного поглинання досліджуваних кристалів.

Спектри поглинання вимірювали на комп'ютеризованому комплексі на основі дзеркального монохроматора ЗМР-3 або на спектрометрі AvaSpec– 2048L з ПЗЗ камерою в ролі детектора.

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

Для врахування спектральної залежності коефіцієнта відбивання світла від граней зразка при визначенні спектральної залежності коефіцієнта поглинання використовували метод двох товщин [7].

## **2.3. Методика дослідження температурних залежностей спектрів КРС та ІЧ спектрів поглинання**

З метою отримання спектрів поглинання монокристалів вимірювали пропускання світла досліджуваним зразком, яке описується законом, аналогічним до закону Бугера-Ламберта-Бера для молекулярного поглинання.

Для автоматизованого запису спектрів поглинання в ближній ІЧ області спектру використовували спектрофотометри типу Specord M40.

Для вимірювань температурних залежностей ІЧ спектрів було використано криогенну систему DE201. Для вимірювань ІЧ спектрів за температури, вищої від кімнатної, використовували стільниковий SPECAS. В далекій ІЧ області спектра використовували спектрометр Bruker IFS-88 з поліетиленовими вікнами.

Також, ІЧ спектри пропускання вимірювали при кімнатній температурі в діапазоні  $30 - 6000 \text{ см}^{-1}$  з використанням вакуумного спектрометра FTIR Bruker Vertex 70v. Спектральна роздільна здатність становила  $2 \text{ см}^{-1}$ , число сканів – 64.

Вимірювання спектрів КРС проводили в квазі-зворотній геометрії розсіювання при кімнатній температурі за допомогою конфокального потрійного спектрометра JobinYvon T64000, оснащеного термоелектричним охолодженням детектора з підключенням пристрою із зарядовим зв'язком. Фільтр краю розміщувався перед входом спектрометра для видалення пружно розсіяного світла, а для збудження використовували  $\text{Ar}^+$  лазер з випромінюванням на довжині хвилі 488,0 нм. Мікроскоп Olympus BX41, оснащений об'єктивом  $100 \times$  (числова діафрагма  $NA = 0,90$ ), використовували для фокусування світла лазера на зразку до плями розміром  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Потужність лазерного світла на поверхні зразка не перевищувала 3 мВт для отримання прийняттого співвідношення сигнал/шум та запобігання нагріванню зразка. Спектральна роздільна здатність становила близько  $0,2 \text{ см}^{-1}$ .

#### **2.4. Методи зондової мікроскопії**

Скануюча тунельна мікроскопія – це методика, яка започаткувала нову епоху досліджень морфології поверхні твердого тіла. Атомно-силовий

мікроскоп став наступником скануючого тунельного мікроскопа. Саме ці технології лягли в основу скануючої зондової мікроскопії.

Сканувальний зондовий мікроскоп – це прилад для отримання зображень з великим діапазоном розділень, який перевершує можливості оптичних і електронних мікроскопів [74]. Принципова схема скануючого зондового мікроскопа зображена на Рис. 2.3.

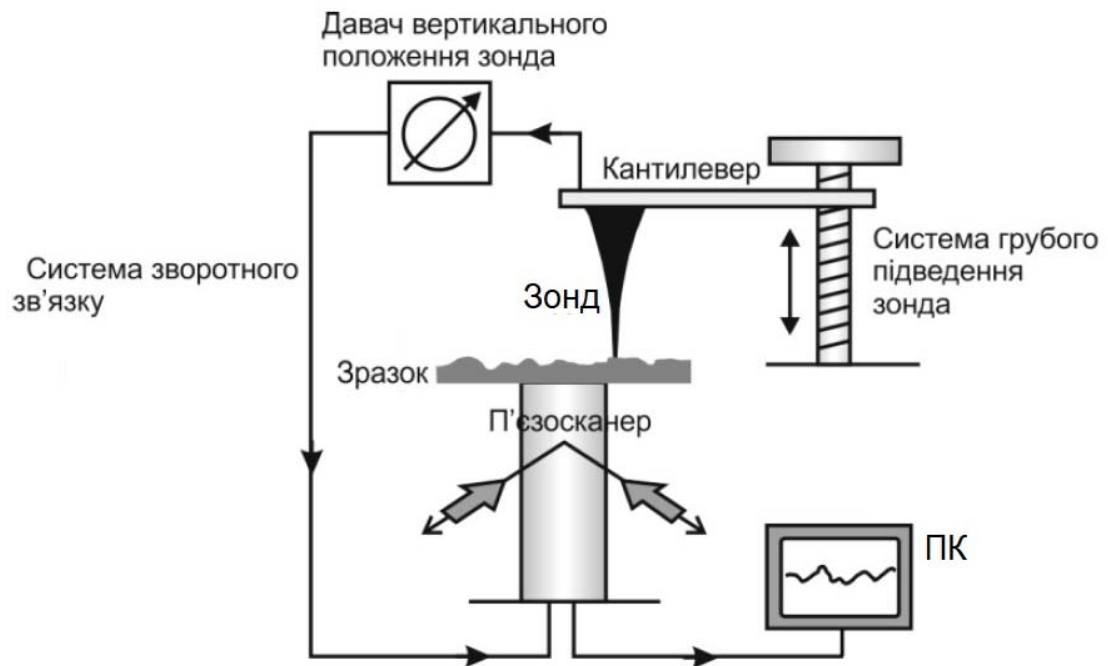


Рис. 2.3. Схематичне зображення узагальненого варіанта скануючого зондового мікроскопа

Сканер (або п'єзосканер) переміщує зразок відносно зонда (або зонд відносно зразка), а реєстраційна система фіксує дані про контраст зображення у кожній точці поверхні. У зондовій мікроскопії виділяють два типи методів досліджень зразків. Перший – тунельна мікроскопія, у якій зонд – це загострена провідна дротина. Другий тип – силова мікроскопія, де використовують кантилевери – мікроскопічні балки з вістрям на кінці. Сканувальні зондові мікроскопи дають змогу отримувати зображення топографії поверхні, а в деяких випадках й вимірювати та картографувати такі фізичні властивості, як провідність поверхні, розподіл статичного заряду, намагніченість окремих ділянок, локальне тертя та модулі пружності. Сучасне

програмне забезпечення дає змогу будувати як двовимірне так і тривимірне зображення поверхні [74].

Морфологію поверхні і доменну структуру кристалів вивчали з використанням атомно-силового мікроскопа (АСМ) Solver P47-PRO в контактній і напівконтактній модах.

## 2.5. Методика рентгеноструктурних досліджень

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

Попередню обробку даних та рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою пакетів програм STOE WinXPOW [75] та PowderCell [76]. Кристалічну структуру уточнювали за методом Рітвельда за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.40) [77, 78] із застосуванням функції псевдо-Фойгта.

## 2.6. Метод енергодисперсійного аналізу

Бомбардування зразка пучком високоенергетичних електронів приводить до емісії характеристичних X-променів, довжини хвиль яких залежать від природи атомів зразка. Реєстрацію цього випромінювання проводять за допомогою спектрометрів з дисперсією по енергії. Для

проведення кількісного аналізу порівнюють інтенсивності відповідних ліній для зразка з еталонними значеннями для досліджуваного елемента [74].

Для проведення енергодисперсійного (ЕДС) аналізу зразків використовували растровий електронний мікроскоп РЕММА-102-02. Аналіз проводили з використанням енергодисперсійного рентгенівського аналізатора з чистими елементами в ролі стандартів для Ag та Ge, ZnS для S та KBr для Br (напруга прискорення становила 10-20 кВ; використовували *K*- та *L*- лінії) .

## 2.7. Методи дослідження діелектричної дисперсії та спонтанної поляризації

Дійсну частину діелектричної проникності визначали класичним методом вимірювання ємності конденсатора, а уявну частину визначали з провідності зразка. Дійсну частину діелектричної проникності отримували зі співвідношення:

$$\varepsilon' = (Cd_k)/(\varepsilon_0 S), \quad (2.1)$$

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

Електроди наносили на зразки за допомогою срібної пасти. У випадку гіроскопічних кристалів електроди наносили методом термічного випаровування у вигляді тонких плівок металів (Al, Cu, Ag, Au). Для вимірювань діелектричних параметрів використовували такі прилади: SR-850 Lock-in Amplifier (0,1 Гц ÷ 10 кГц); RLC-метри Hewlett-Packard – 4275 А (10 кГц ÷ 1 МГц) і Hewlett-Packard – 4192 А (1 кГц ÷ 10 МГц), а також міст змінного струму P5083 (1 Гц – 1 МГц).

Частотну дисперсію діелектричних параметрів досліджували в автоматичному режимі. При кожній температурі зразка вимірювали

діелектричні параметри при різних частотах прикладеного поля, напруженість якого не перевищувала 5 В/см.

Температурні залежності спонтанної поляризації отримували на основі розрахунку температурних залежностей піроструму, вимірних електрометром Keithley 6517В. Діелектричні петлі гістерезису у температурному діапазоні сегнетоелектричної фази вимірювали у слабозмінному електричному полі частоти 0,01 Гц з використанням електрометра Keithley 6517В.

## 2.8. Методи дослідження магнітних властивостей кристалів

Магнітні властивості досліджували за допомогою SQUID магнетометрів. Принцип дії таких пристроїв ґрунтується на ефекті Джозефсона.

Магнітну сприйнятливність монокристалів TEACCB-2 досліджували в діапазоні температур 16-300 К. Вимірювання проводили при напруженості магнітного поля до 9 Е за допомогою магнетометра Quantum Design SQUID-VSM. Надпровідний елемент зазвичай працював при напруженості поля в діапазоні від 0 до 7 Тл. Залежності намагніченості від поля вимірювали при кімнатній температурі та при 50 К у прикладеному магнітному полі з напруженістю до 5 Тл. SQUID магнетометр відкалібрували за допомогою зразка паладієвого стрижня. Магнітне поле прикладали вздовж осі  $c$  та в перпендикулярному напрямі.

Температурні залежності намагнічення  $M$  монокристалічних зразків  $\text{TrMAMnCl}$  вимірювали в діапазоні 1,8–200 К вздовж головних магнітних осей кристала з використанням SQUID магнетометра MPMS-XL Quantum Design. Напруженість вимірювального магнітного поля становила 100 Е. Розміри зразка становили 0,3×0,3×0,7 мм. Найвище значення  $M$  було виявлене при прикладенні поля вздовж осі  $b$ . Тому наступні детальні дослідження

магнітних властивостей були проведені при магнітному полі, прикладеному уздовж саме цього напрямку кристала.

## **2.9. Стабілізація температури і встановлення температурних режимів**

При дослідженні фазових переходів особливі вимоги ставлять до точності стабілізації та контролю температури. Для температурних оптико-спектральних досліджень з використанням зрідженого гелію або азоту застосовували уніфіковану терморегулюючу кріостатну систему типу «Утрекс», яка складається з азотного чи гелієвого кріостата, блока управління і компаратора напруг.

Для температурних оптико-спектральних та діелектричних досліджень також використовували кріокулер замкнутого типу Advanced Research System, який працює на основі ізобаричного циклу Еріксона – кріокулер Гіффорда-МакМагона. Кріокулер оснащений терморегулятором Cryocon 32 (Cryogenic Control Systems Inc.). Точність вимірювань температури та стабілізації в інтервалі температур 12-300 К становила  $\pm 0,1$  К.

## **2.10. Методика комп'ютерного моделювання зонної структури**

Традиційні методи квантової хімії, покликані вирішувати задачу про взаємодію між електронами через використання багатоелектронної хвильової функції, яка залежить від координат і спінів усіх електронів системи. До таких методів можна віднести метод Хартрі-Фока, що враховує лише обмінну кореляцію між електронами, а також групу пост-Хартрі-Фоківських методів, здатних також описувати і кулонівську кореляцію. Основним недоліком цих



методів є висока ресурсомісткість, яка швидко зростає зі збільшенням числа електронів в системі. Альтернативною підходам, що спирається на багатоелектронну хвильову функцію, є використання методу функціоналу електронної щільності (DFT). У цьому методі повна енергія системи містить як основний доданок член, що відповідає за електростатичну взаємодію електронів між собою і ядрами. Обидва ці внески можна прямо виразити через електронну щільність, яка виражається через квадрати модулів одноелектронних хвильових функцій усіх заповнених станів (п. 1.2.3, рівняння (1.6)).

На теоремі про електронну щільність Хоенберга-Кона ґрунтується схема обчислень, відома як рівняння Кона-Шема [79]. Це – рівняння формально невзаємодіючих частинок, що рухаються, яке збігається з рівнянням (1.5) з ефективним потенціалом, який, однак, включає взаємодію між частинками:

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + V_{ef} - \epsilon_j \right] \phi_j(\mathbf{r}) = 0 , \quad (2.2)$$

де

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Тут  $V(\mathbf{r})$  – зовнішній потенціал, створюваний, в окремому випадку, іонами молекули або кристала. Другий доданок являє собою потенціал Хартрі.  $V_{xc}(\mathbf{r})$  – локальний обмінно-кореляційний потенціал, який функціонально залежить від повного розподілу щільності. Його можна записати через електронну щільність у вигляді:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.4)$$

Можливо довести, що обмінно-кореляційний потенціал є унікальним функціоналом, строгим для всіх систем. Однак точний вигляд цього потенціалу невідомий. Різні методи функціонала електронної щільності відрізняються один від одного, в тім числі, вибором форми цього функціонала, наявністю різних наборів підгінних параметрів. Основними в сучасній науці є наближення локальної щільності (LDA) і узагальнене градієнтне наближення (GGA). Для методу GGA існує низка вдалих параметризацій, які дозволяють підвищити його точність. Найчастіше використовують у сучасних дослідженнях параметризації PW91 і PBE [80].

Для точнішого опису збуджених і локалізованих станів до обмінно-кореляційної енергії додається поправка Габбарда [81]:

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{\mu} U_{\mu} (n_{\mu} - n_{\mu}^2), \quad (2.5)$$

де  $n_{\mu}$  – заселеність атомної оболонки, а  $U_{\mu}$  – значення параметра Хаббарда  $U$  для цієї оболонки. Енергія  $E_U$  перетворюється на нуль для цілковито заповненої або ж порожньої оболонки, проте, набуває позитивного значення для частково заповненої оболонки. В результаті повна енергія знижується для цілковито заповнених станів і підвищується для порожніх. Стани віддаляються від рівня Фермі, підвищуючи ширину забороненої зони  $E_g$ . Значення  $U$  для певної атомної оболонки можна розглядати як емпіричний параметр, що дозволяє поліпшити відповідність розрахункових значень і експериментальних даних.

У цій роботі всі розрахунки структурних та електронних властивостей досліджуваних сполук виконано в рамках теорії функціоналу щільності (DFT) з використанням пакета Quantum ESPRESSO [82]. Оптимізацію геометрії виконано для структурної моделі кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  з використанням ефективного алгоритму Бройдена–Флетчера–Голдфарба–

Шеннона [83]. Експериментальні дані були використані як відправна точка для оптимізації положень атомів і параметрів ґратки. Симетрійні обмеження під час оптимізації конструкції не застосовували. Зближення процедури релаксації продовжували до тих пір, поки сили, які діють на атоми, не ставали меншими за  $0,02 \text{ eV/\AA}$ . Ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта були використані як іонні псевдопотенціали [84, 85]. Для обмінно-кореляційного потенціалу використано узагальнену градієнтну апроксимацію з поправками Хаббарда (GGA+U) [81]. Поправку  $U$  застосовували до  $d$ -орбіталей іонів міді ( $U_d = 7,5 \text{ eV}$ ). Інтегрування в зоні Бриллюена проводили за сіткою  $k$ -точок  $5 \times 5 \times 5$  відповідно до методики Монхроста-Пака [86]. В усіх розрахунках енергетичне відсікання було встановлено на рівні  $630 \text{ eV}$ .

### РОЗДІЛ 3. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОЇКІВ $\text{TrMAMnCl}$ і ТЕАССВ

Цей розділ присвячений висвітленню результатів вивчення магнітних і сегнетоелектричних властивостей потенційних магнітних мультифероїків. Серед досліджуваних кристалів найбільш перспективними у цьому відношенні виявилися кристали  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{TrMAMnCl}$ ) та тверді розчини  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_x\text{Br}_{4-x}$  ( $x=1, 2$ , ТЕАССВ-3 і ТЕАССВ-2 відповідно).

#### 3.1. Структура кристалів $\text{TrMAMnCl}$

Магнітна поведінка низьковимірних спінових систем останнім часом є об'єктом інтенсивного вивчення. Кристали  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  належать до квазіодновимірних сполук з нескінченними ланцюгами, утвореними комплексами  $\text{Mn}$  (II), причому зв'язки між ланцюгами є слабкими [45]. Враховуючи те, що низка споріднених кристалів з комплексами перехідних металів та алкіламонієвими катіонами виявились магнітними мультифероїками [87-89], детальне вивчення магнітних властивостей кристала  $\text{TrMAMnCl}$  можна розглядати як дуже цікаву фундаментальну і прикладну проблему.

Для підтвердження хімічного складу і уточнення параметрів кристалічної ґратки був проведений рентгеноструктурний аналіз вирощених нами кристалів  $\text{TrMAMnCl}$  при кімнатній температурі.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз підтвердив об'ємну однорідність отриманих кристалів і показав наявність сполуки  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  [13]. Її кристалічна структура була цілковито підтверджена з використанням 2X-променевих дифракційних даних для монокристалів в [90].

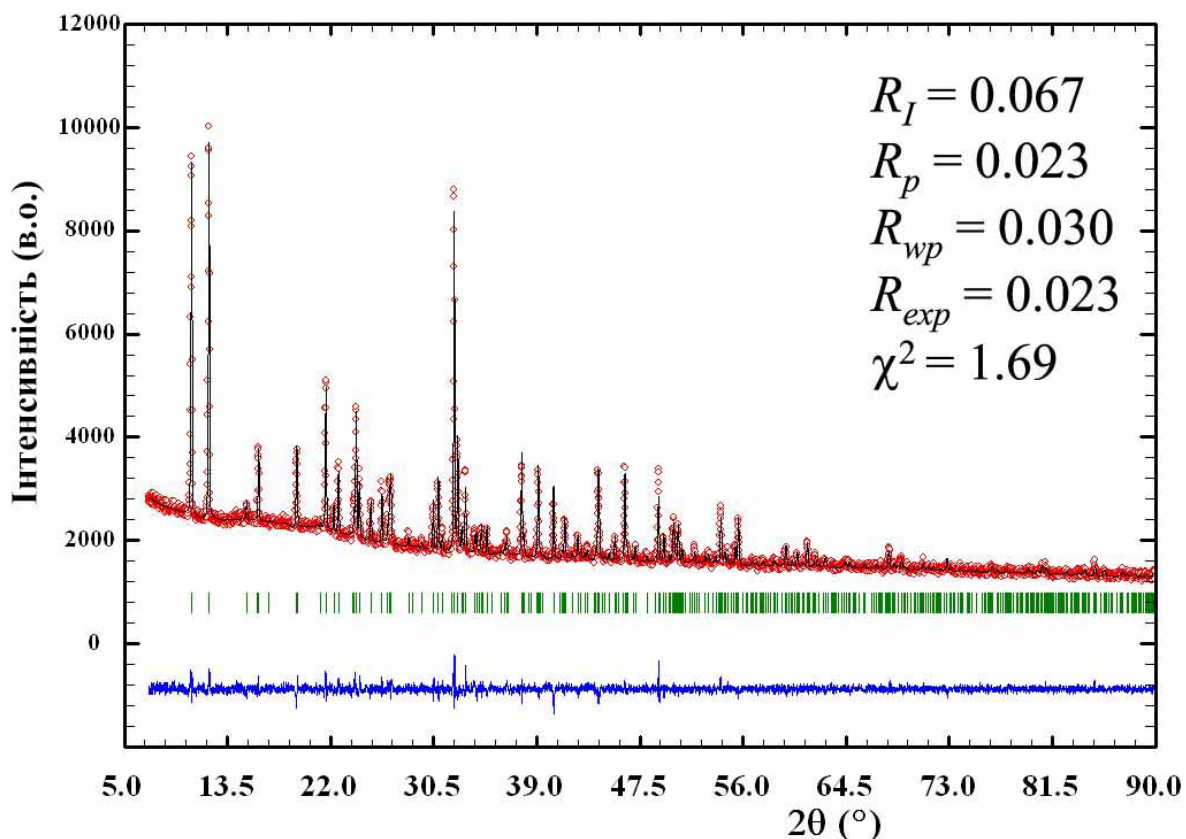


Рис. 3.1. Експериментально отримані і розраховані  $X$ -променеві порошкові профілі для зразка  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Експериментальні дані (кружки) і розраховані профілі (суцільна лінія) подані з розрахованими Бреггівськими положеннями для  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (вертикальні штрихи), різницевою кривою (нижня суцільна лінія) і значеннями факторів надійності після уточнення Рітвельда

Уточнення Рітвельда було проведене з використанням структурної моделі [91], з фіксованими позиціями атомів водню, і дало змогу визначити точніші параметри ґратки порівняно з даними роботи [47]:  $a = 16,7492(7)$ ,  $b = 7,4241(3)$ ,  $c = 8,2119(3)$  Å,  $V = 1021,13(7)$  Å<sup>3</sup> (просторова група  $Pnma$ ) [13, 92] (Рис. 3.1).

### 3.2. Магнітні властивості і природа магнітного впорядкування в антиферомагнетику TrMAMnCl

При вивченні магнітних властивостей кристала TrMAMnCl необхідно брати до уваги, що основним станом іона  $Mn^{2+}$  є терм  ${}^6S$ , і магнітний момент відповідає спіну  $S=5/2$  з ізотропним фактором  $g=2,00$  [48].

Температурна залежність намагнічення монокристалів TrMAMnCl наведена на Рис. 3.2 [13]. Вона виявляє домінуючу парамагнітну поведінку при  $T > 5$  К. На жаль, через складність досліджень при наднизьких температурах не вдалося досягнути температури Нейля  $T_N = 0,98$  К, хоча загалом температурна залежність намагнічення при вищих температурах відповідає антиферомагнітному впорядкуванню нижче  $T_N$ .

Водночас, цікавою особливістю отриманих залежностей є наявність широкого максимуму при температурі, дещо вищій за точку Нейля – при  $T = 2,5$  К. Ця аномалія може бути віднесена до прояву екстенсивних взаємодій ближнього порядку, які спостерігалися у споріднених кристалах з лінійними ланцюгами комплексів перехідних металів [91]. Цей висновок також узгоджується з даними досліджень ЕПР і магнітної теплоємності кристалів TrMAMnCl [48].

При температурі, вищій за 17 К, температурна залежність намагніченості кристала, яка є прямо пропорційною до магнітної сприйнятливості, добре узгоджується із законом Кюрі–Вейса (див. суцільну лінію на Рис. 3.3):

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (3.1)$$

де  $\chi$  – магнітна сприйнятливість,  $C$  – константа Кюрі, що залежить від речовини,  $T_c = \theta$  – температура Кюрі. Апроксимоване значення температури Кюрі  $\theta = -(6,1 \pm 0,1)$  К. Враховуючи знак цього параметра, можна зробити

висновок, що обмінна взаємодія між іонами  $Mn^{2+}$  у ланцюгах є антиферомагнітною [93].

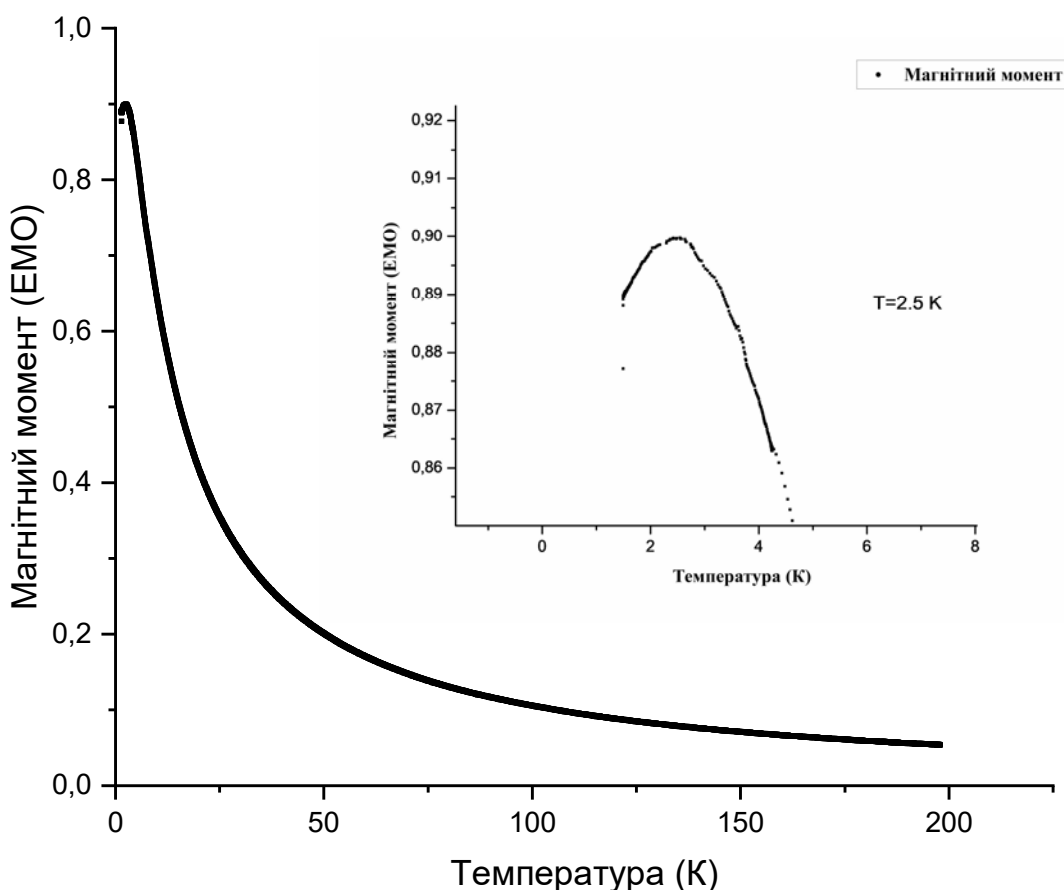


Рис. 3.2 Температурна залежність намагнічення, виміряна вздовж осі  $b$  кристала  $TrMAMnCl$

Різке підвищення намагніченості при зниженні температури нижче 25 K нагадує поведінку відповідної магнітної сприйнятливості сполук  $TrMCoCl$  [46] і  $TrMAMnBr$  [47]. Таку поведінку можна пояснити, якщо припустити, що в досліджуваному кристалі існує прихований нахил спінів вздовж осі  $b$ . Магнітну поведінку доцільно інтерпретувати в термінах сукупності одновимірних лінійних ланцюгів комплексів хлориду марганцю зі слабким антиферомагнітним зв'язком як вздовж ланцюга, так і між ланцюгами. Це узгоджується зі структурними даними. Кути  $Mn-Cl-Mn$   $94,83^\circ$

і  $92,13^\circ$  знаходяться в діапазоні, для якого очікується, що феро- та антиферомагнітні суперобмінні внески будуть приблизно компенсувати один одного. Мережа водневих зв'язків забезпечує механізм суперобміну між ланцюгами [90]. Дані щодо магнітної сприйнятливості для цього кристала також свідчать про те, що він є антиферомагнітно впорядкованим при дуже низьких температурах ( $T \approx 1$  К) зі структурою з нахилом спінів [65].

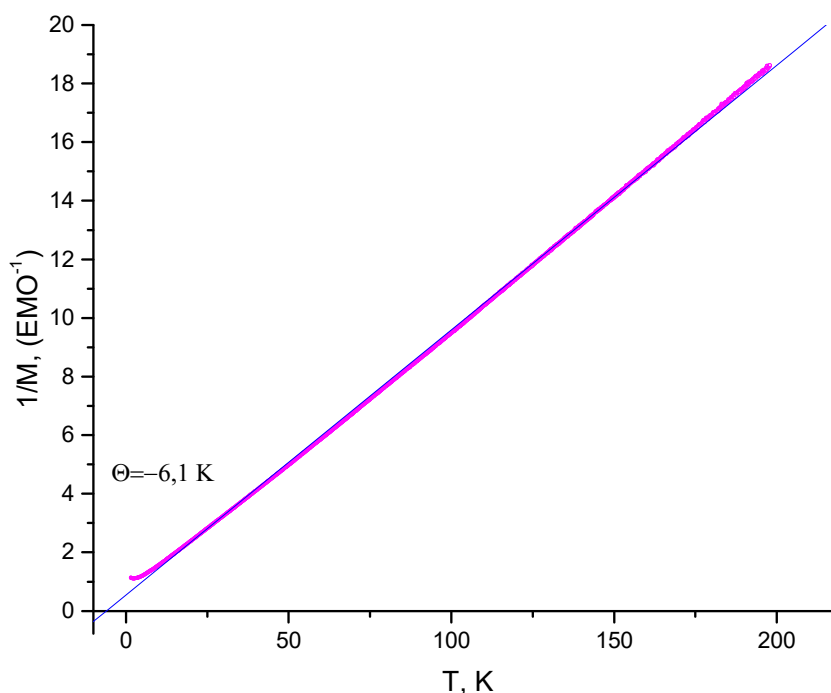


Рис. 3.3. Температурна залежність оберненої намагніченості як (суцільна лінія представляє лінійну апроксимацію)

Такий висновок корелює також з істотною нелінійністю польових залежностей намагніченості, що спостерігається при досить високих значеннях магнітного поля в інтервалі температур, трохи вищих від температури впорядкування та зазначеної температури  $T = 2,5$  К відповідно (Рис. 3.4). Така поведінка підтверджує припущення про прихований нахил спінів вздовж осі  $b$  у досліджуваному кристалі [13, 92].



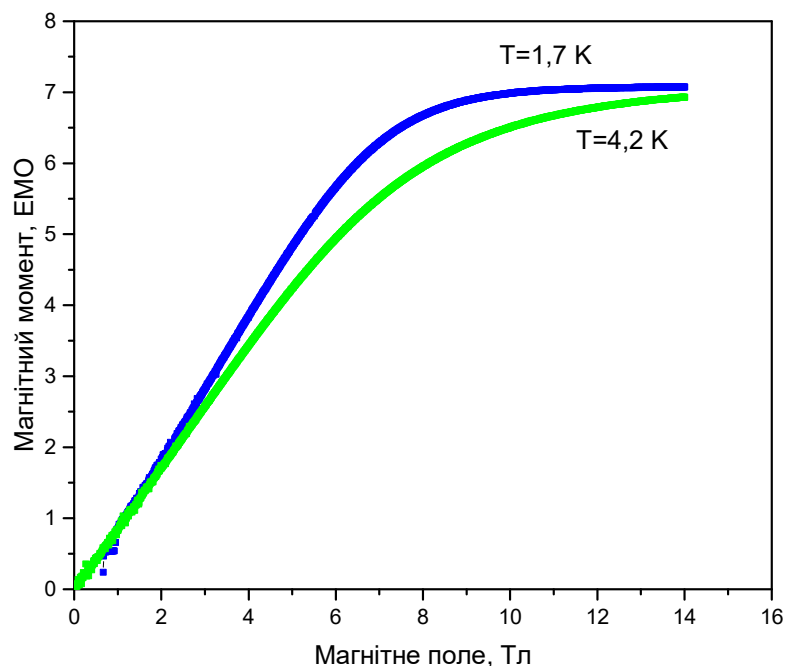


Рис. 3.4. Польова залежність намагніченості поблизу температури антиферомагнітного впорядкування

Виявлені антиферомагнітне впорядкування при низьких температурах і парамагнітна поведінка у широкому діапазоні значно вищих температур передбачає доцільність подальших досліджень магнітоелектричних взаємодій у кристалі  $\text{TrMAMnCl}$ .

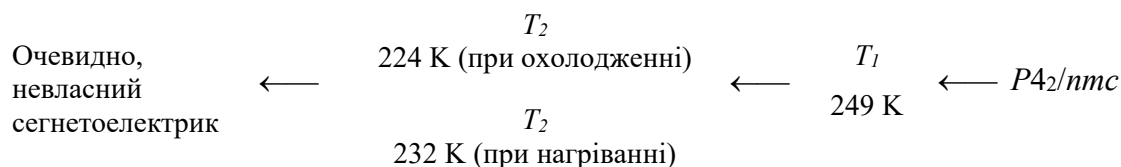
### 3.3. Сегнетоелектричні і магнітні властивості кристалів TEACCB-2

Багатофункціональні матеріали, в котрих співіснують в одній фазі магнітне та сегнетоелектричне впорядкування, викликають велике зацікавлення у дослідників через значний потенціал розвитку нових можливостей у застосуванні цих матеріалів. Для технічних застосувань важливо, щоб такі матеріали виявляли не тільки велику магнітоелектричну

взаємодію, але й великі значення намагніченості та електричної поляризації [1].

Співіснування електричної поляризації та магнітної взаємодії уже виявлено у низці представників великої родини кристалічних фероїків з алкіламонієвим катіоном. Кристалічні фероїки такого типу характеризуються складними послідовностями фаз, які супроводжуються різного роду структурними перетвореннями, пов'язаними з динамікою органічних катіонів та неорганічних аніонів [40, 88, 94-97]. Розглянемо властивості одного із потенційних мультифероїків.

Твердий розчин  $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$  (ТЕАССВ-2) є дуже цікавим, оскільки було зроблене припущення, що він володіє сегнетоелектричною фазою. Згідно з [44] монокристал ТЕАССВ-2 зазнає двох фазових переходів нижче від кімнатної температури:



Можна зробити висновок, що розглянуті тверді розчини зазнають фазових переходів, характерних відповідно як для вихідних кристалів чистого хлориду, так і бромиду, але при «проміжних» температурах. Діелектричні параметри ТЕАССВ-2 виявили різкі піки при  $T_2 = 224$  К при охолодженні (232 К при нагріванні), тоді як при  $T_1 = 249$  К спостерігалися менш помітні аномалії.

На основі форми аномалій та значень реальної та уявної частини діелектричної проникності зроблено припущення, що перехід при  $T_2$  може бути віднесений до невласних сегнетоелектричних. Водночас, цей фазовий перехід виявляє значний температурний гістерезис. Варто відзначити, що

вище від температури цього переходу спостерігалася чітка діелектрична дисперсія, характерна для релаксації типу Дебая [44]. Тим часом, як було встановлено з аналізу діаграм Коула-Коула, відповідний процес характеризується певним розподілом часу релаксації внаслідок взаємодії між диполями [98]. Було висловлено припущення, що виявлена діелектрична дисперсія, а також фазові переходи пов'язані з комплексним рухом складних аніонів і катіонів [98]. Очевидно, що низькотемпературний перехід істотно впливає на рухливість як катіонів, так і аніонів, що приводить до практичного зникнення діелектричної дисперсії при низьких температурах.

Виявлене у спектроскопічних дослідженнях [6], спотворення метал-галогенних тетраедрів  $[\text{CoCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$ , що викликає появу дипольного моменту, може пояснити можливу появу сегнетоелектричних властивостей в ТЕАССВ-2 на відміну від випадку вихідних кристалів  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Тим не менш, наявність сегнетоелектричного характеру фази, що лежить нижче  $T_2$ , все ще потребувала підтвердження з використанням прямих методів вимірювання спонтанної поляризації.

Для того, щоб підтвердити сегнетоелектричний характер фазового переходу при  $T_2 = 232 \text{ K}$ , проведені дослідження спонтанної поляризації в діапазоні, який лежить нижче від цієї температури, в режимі нагрівання (Рис. 3.5).

Температурна залежність спонтанної поляризації підтверджує існування сегнетоелектричної фази нижче  $T_2$  [14, 99]. Її максимальне значення виявилось значно нижчим (практично, на два порядки), ніж у ТЕАССВ-3, який відноситься до власних сегнетоелектриків [88]. Ці дані підтверджують припущення, зроблене в [44], щодо невласного характеру гіпотетичної сегнетоелектричної фази в ТЕАССВ-2. Подібно до випадку ТЕАССВ-3 поява спонтанної поляризації також має бути пов'язана з упорядкуванням спотворених аніонів. Цей висновок досить добре корелює з даними [44] щодо зміни процесу діелектричної релаксації в точці фазового переходу при  $T_2$ .

Органічні катіони також залучені в цей процес. Згідно з даними попередніх досліджень [44], інших аномалій діелектричних параметрів не спостерігалось аж до 78 К. Тому невласна сегнетоелектрична фаза повинна існувати принаймні до цієї температури.

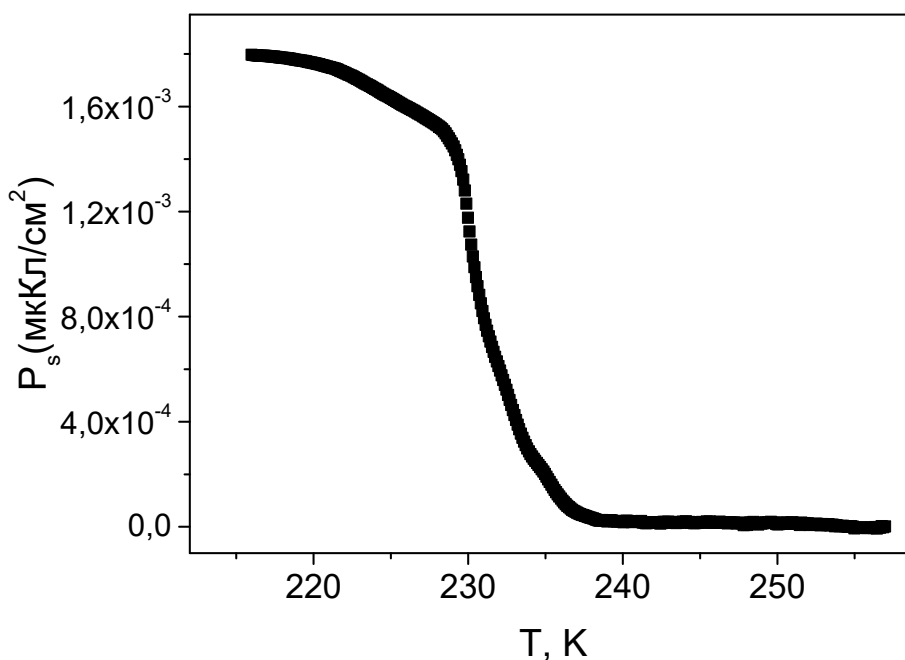


Рис. 3.5. Температурна залежність спонтанної поляризації вздовж кристалографічного напрямку [100] кристалів ТЕАССВ-2, отримана в режимі нагрівання

Магнітну сприйнятливість ТЕАССВ-2 досліджували, щоб дізнатися, як змінюється природа магнітної взаємодії між атомами при низьких температурах [14].

З отриманих результатів випливає, що магнітна сприйнятливість для двох різних орієнтацій магнітного поля підпорядковується закону Кюри-Вейса (3.1), що свідчить про парамагнітний характер центральних іонів (Рис. 3.6) [14]. На Рис. 3.7 наведені залежності обернених значень магнітної сприйнятливості, а також значень  $\chi_M^{corr} \times T$  для комплексів Со (II) як функції температури.

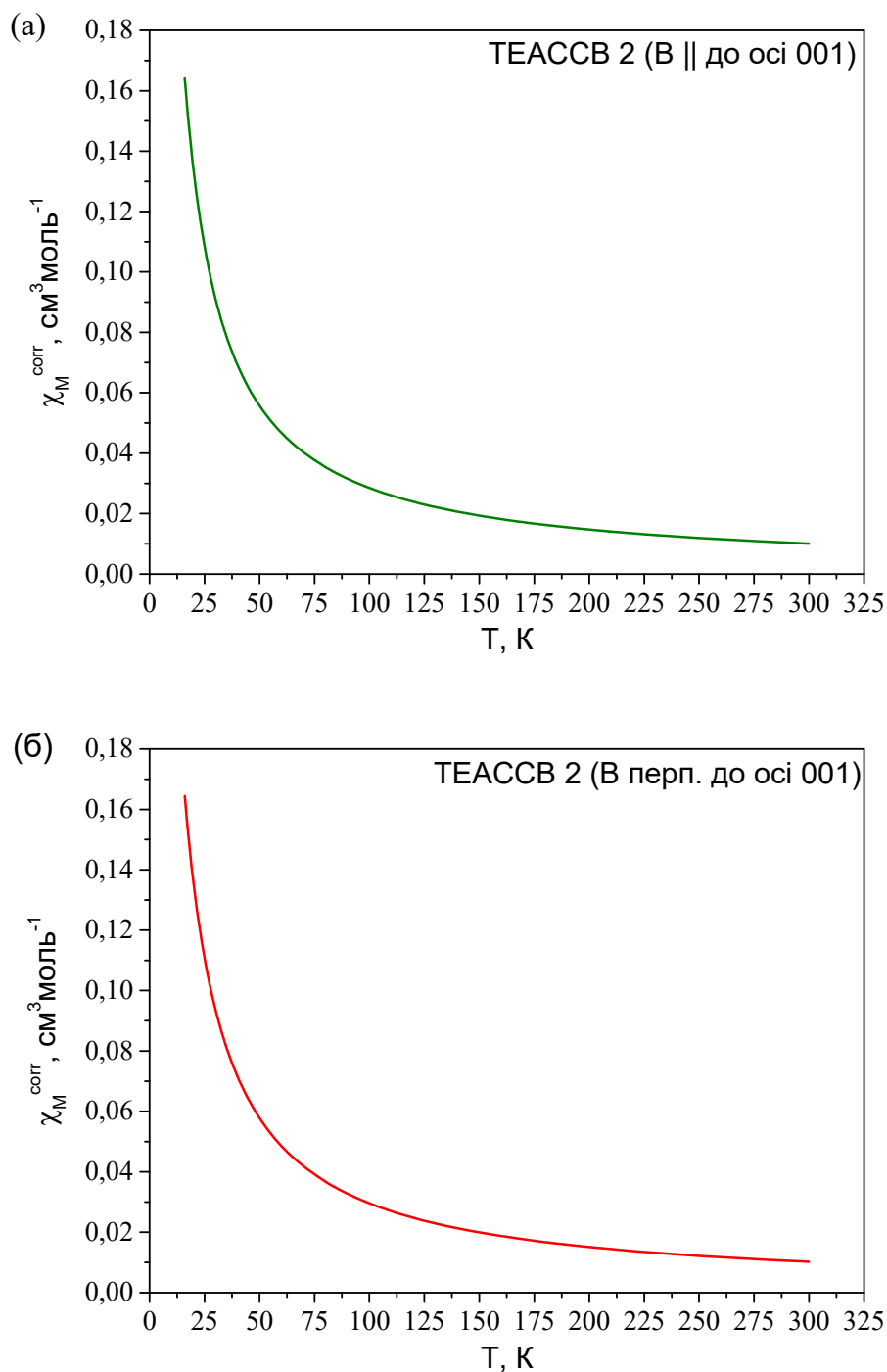


Рис. 3.6. Температурні залежності відкоригованої магнітної сприйнятливості кристала ТЕАССВ-2, виміряної при двох різних орієнтаціях магнітного поля: вздовж осі [001] (а) та в перпендикулярному напрямі (б)

Корекцію діамagnetизму наявних атомів здійснювали з використанням сталих Паскаля [100]. Ефективні значення магнітних моментів розраховували за співвідношенням:

$$\mu_{eff} = 2,83 (\chi_m \times T)^{(1/2)}, \quad (3.2)$$

де:  $\mu_{eff}$  – ефективний магнітний момент,  $\chi_m$  – магнітна сприйнятливість на моль і  $T$  – абсолютна температура.

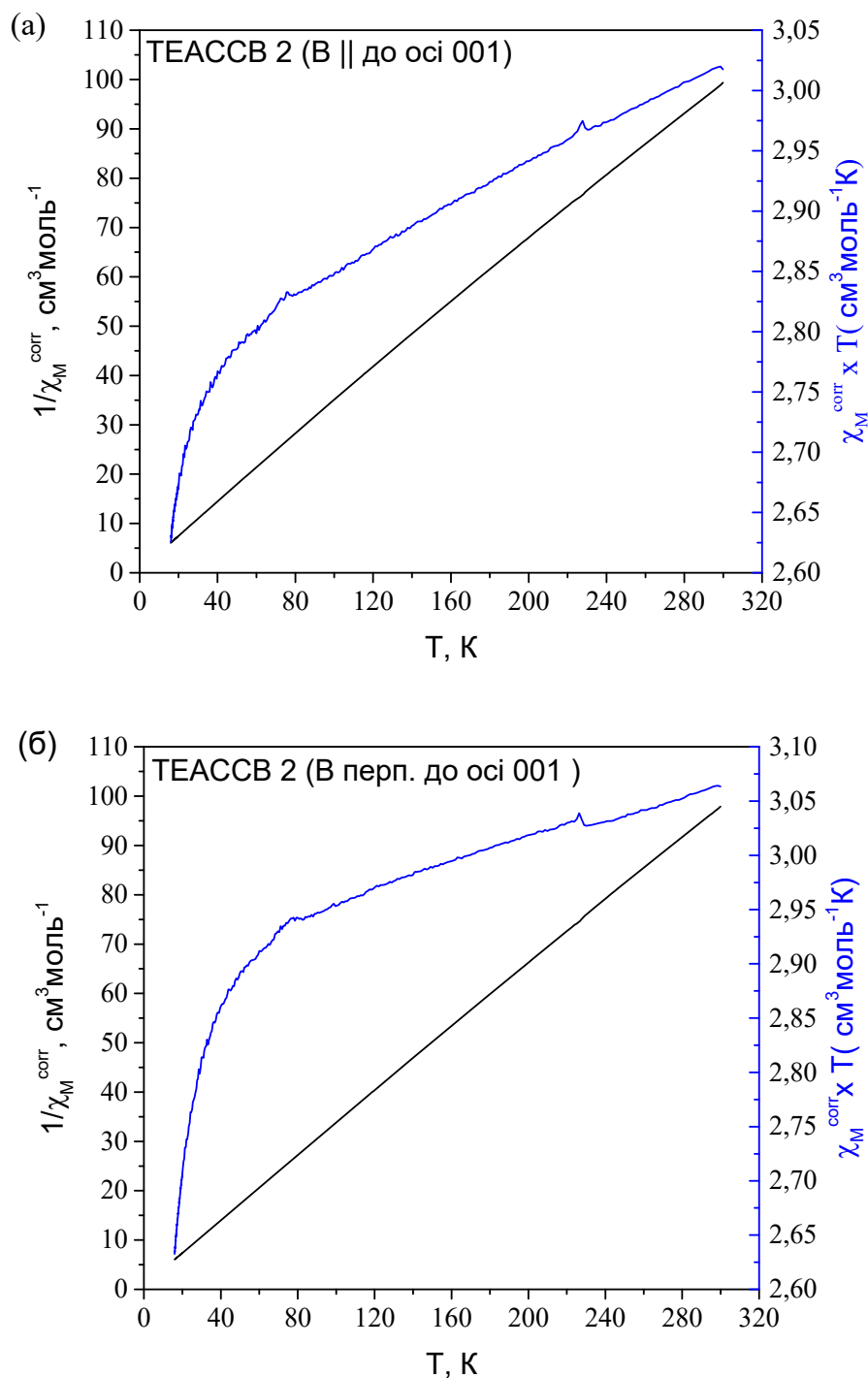


Рис. 3.7. Температурні залежності обернених значень магнітної сприйнятливості та  $\chi_m^{corr} \times T$  для різних напрямів орієнтації магнітного поля

Експериментальні значення магнітного моменту в діапазоні 16-300 К змінюються від: 4,58 до 4,92  $\mu_B$  для орієнтації магнітного поля вздовж осі  $c$  і від 4,59 до 4,95  $\mu_B$  для орієнтації у перпендикулярному напрямі [14, 99].

Експериментальні значення магнітного момента для досліджуваної сполуки близькі до значень, пов'язаних лише зі спінами для відповідних іонів ( $s = n/2$ ), і розрахованих за відсутності магнітних взаємодій для досліджуваної системи спінів за рівнянням:

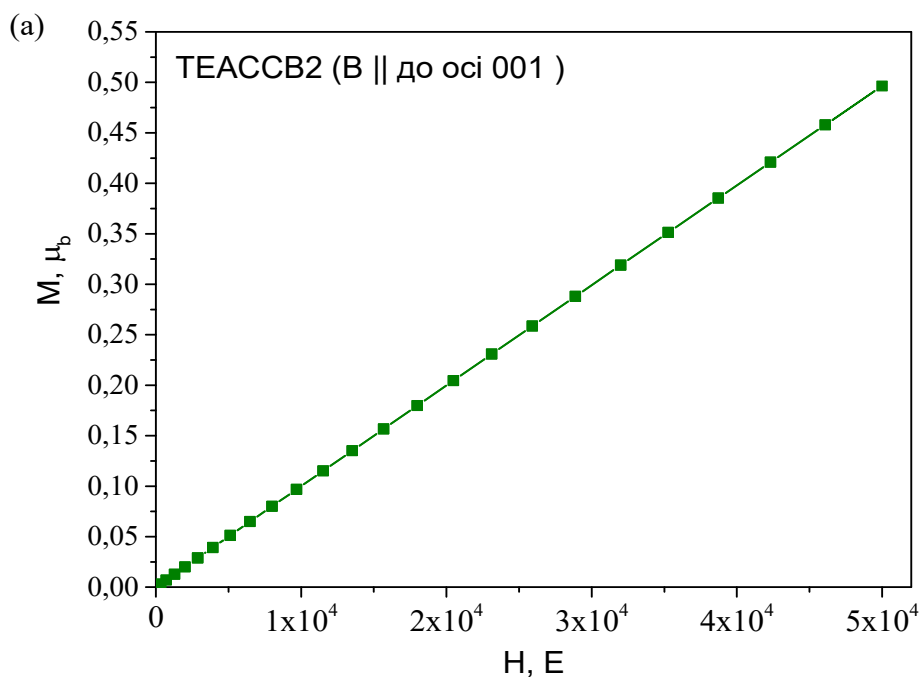
$$\mu_{\text{eff}} = [4s(s + 1)]^{1/2}. \quad (3.3)$$

Це теоретичне значення, розраховане при кімнатній температурі для  $\text{Co}(\text{II})$ , дорівнює 3,88  $\mu_B$  [14].

У випадку магнітного поля, орієнтованого вздовж і перпендикулярно до осі  $c$ , значення  $\chi_M^{\text{corr}} \times T$  vs.  $T$  змінюються від 2,6255  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$  (16 К) до 3,0176  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$  (300 К) і від 2,6326  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$  (16 К) до 3,0634  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}$  (300 К) відповідно. Водночас, на обох аналізованих кривих з'являються два піки з максимумом при 227,7 К та 74,9 К для магнітного поля, паралельного до осі  $c$ , і при 226,4 К та 77 К для магнітного поля, орієнтованого в перпендикулярному напрямі. Це збільшення значень  $\chi_M^{\text{corr}} \times T$  як функції  $T$  обумовлено появою феромагнітних взаємодій у дуже вузькому діапазоні температур в околі цих точок [14]. Аномалії при 227,7 К і 226,4 К, виявлені при різних напрямках прикладеного магнітного поля, доцільно віднести до невласного сегнетоелектричного фазового переходу. Різниця температур ФП, виявлена на основі дослідження спонтанної поляризації і магнітних властивостей, відображає температурний гістерезис, притаманний переходам I роду. Його величина істотно залежить від розмірів

зразка і швидкості зміни температури, які відрізнялися для згаданих експериментів.

Виявлено загальну тенденцію, що в межах приблизно 300-50 К значення  $\chi_M^{corr} \times T$  повільно змінюються. У діапазоні приблизно 50-16 К вони різко зменшуються для обох напрямів орієнтації магнітного поля. Це різке зниження вказує на негативне значення  $\theta$ , що може свідчити про антиферомагнітну міжмолекулярну взаємодію. Тому значення магнітного моменту відповідно складають  $4,58 \mu_B$  і  $4,59 \mu_B$ . Це свідчить про слабку антиферомагнітну взаємодію між нахиленими спінами Co (II) [101] або слабкі міжмолекулярні водневі зв'язки в кристалічній ґратці [101].





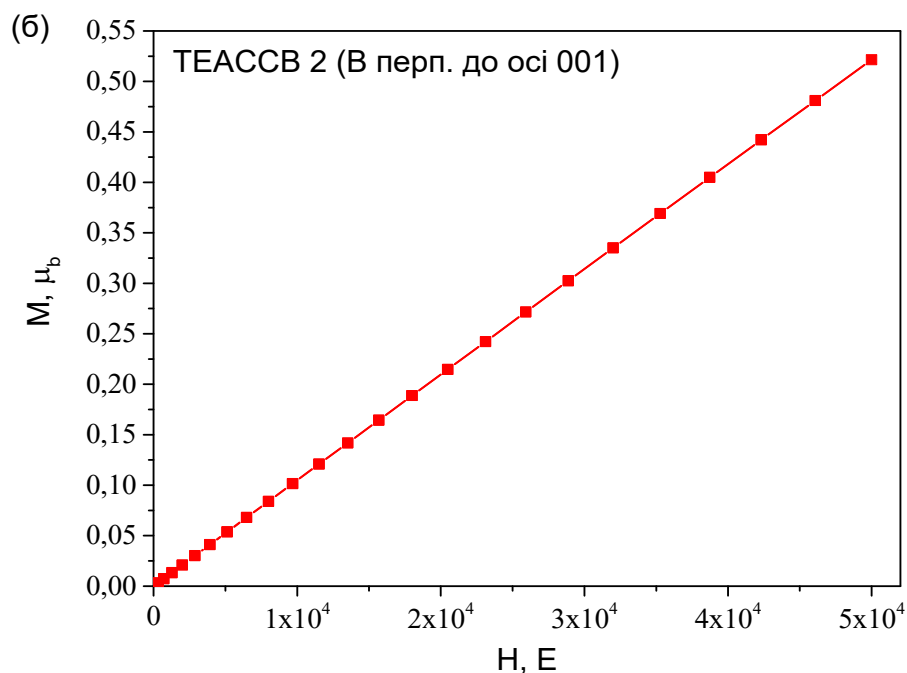


Рис. 3.8. Залежності намагніченості від прикладеного поля для двох різних орієнтацій магнітного поля, отримані при  $T = 50$  К

Ми також не спостерігали вираженої нелінійності залежностей намагнічення від магнітного поля, виміряних при  $T = 50$  К (Рис.3.8). Це свідчить про те, що магнітне впорядкування у досліджуваній сполуці реалізуються при значно нижчих температурах [14].

### 3.4. Перспективи прикладного застосування магнітодіелектричного ефекту у кристалах ТЕАССВ-3

Попередні дослідження [88] встановили, що твердий розчин  $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$  (ТЕАССВ-3) володіє сегнетоелектричними властивостями при температурах, нижчих за  $T_c = 258$  К, та ферімагнітним впорядкуванням нижче від 8 К. В інших дослідженнях [102] підтверджено існування в цих кристалах магнітодіелектричного ефекту. Магнітоелектрична взаємодія насамперед пов'язана з іонами  $Co^{2+}$ . Вона відповідає за гіпотетичне магнітне впорядкування нижче 8 К. З іншого боку, спонтанна поляризація нижче  $T_c$

виникає внаслідок впорядкування метал-галогенних аніонів. Прикладене магнітне поле перешкоджає впорядкуванню цих диполів і, отже, пригнічує спонтанну поляризацію. Цей механізм слід розглядати як ключовий момент у виникненні магнітодіелектричного ефекту.

Температури магнітного і сегнетоелектричного впорядкування у твердих розчинах  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_x\text{Br}_{4-x}$  можна модифікувати шляхом ізоморфного заміщення галогена, що робить такі матеріали доволі привабливими для практичного застосування [71]. На основі кристала ТЕАССВ-3 запропоновано модель ємнісного датчика магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту [18].

В основу запропонованої моделі датчика було поставлене завдання вдосконалити та спростити будову ємнісного датчика магнітного поля шляхом використання як чутливого елемента мультифероїка ТЕАССВ-3, якому притаманний магнітодіелектричний ефект, що дасть змогу отримати дешевий, технологічно простий і стабільний до вібрацій та механічних навантажень датчик магнітного поля [18].

Ємнісний датчик магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту містить магнітно-чутливий елемент у вигляді кристала ТЕАССВ-3 з нанесеними електродами [18]. Як чутливий елемент використано матеріал з магнітодіелектричним ефектом, у якому змінюється діелектрична проникність при внесенні його у магнітне поле. Це дає змогу вимірювати напруженість магнітного поля шляхом вимірювання електричної ємності конденсатора.

Ємнісний датчик магнітного поля (Рис. 3.9), складається з плоскопаралельної пластини, вирізаної з монокристала  $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoClBr}_3$  (1), товщиною від 0,5 до 5 мм, на яку термічним напиленням нанесені срібні електроди (2) та контакти (3).

Таким чином, датчик є плоскопаралельним конденсатором, ємність якого залежить від прикладеного ззовні магнітного поля внаслідок магнітодіелектричного ефекту, характерного для монокристала ТЕАССВ-3. Для виготовлення чутливого елемента з монокристала ТЕАССВ-3 роблять

зріз, перпендикулярно до кристалографічної осі  $c$ , яка збігається з напрямом спонтанної поляризації. Отриману монокристалічну пластину полірують, забезпечуючи плоскопаралельність граней, і наносять срібні електроди з контактами, які під'єднують до LCR-вимірювача (Рис. 3.10) [18].

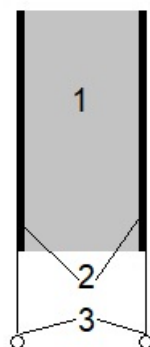


Рис. 3.9. Схема емнісного датчика магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту, де 1 – кристал ТЕАССВ-3, 2 – електроди, 3 – контакти

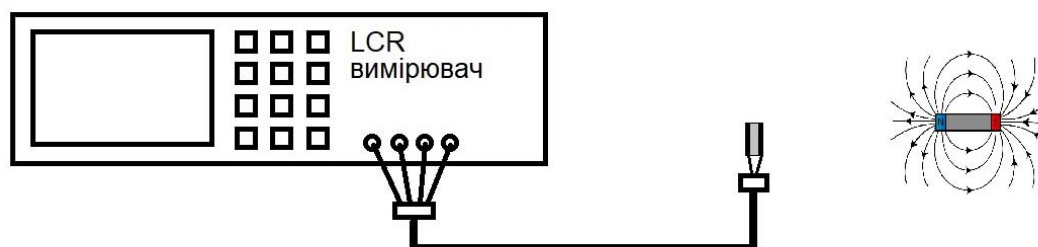


Рис. 3.10. Експериментальна установка для вимірювання впливу магнітного поля на емнісний датчик магнітного поля

Для визначення напруженості магнітного поля вимірюють температурні залежності ємності отриманих зразків від напруженості прикладеного зовні магнітного поля за частоти вимірювального електричного поля 100 кГц. Напрямок поля збігається з напрямом спонтанної поляризації (Рис.3.11). Навіть

порівняно низьке значення магнітного поля з магнітною індукцією 1 Тл істотно знижує амплітуду піка електричної ємності при температурі фазового переходу ( $T_c$ ) і розмиває його [18].

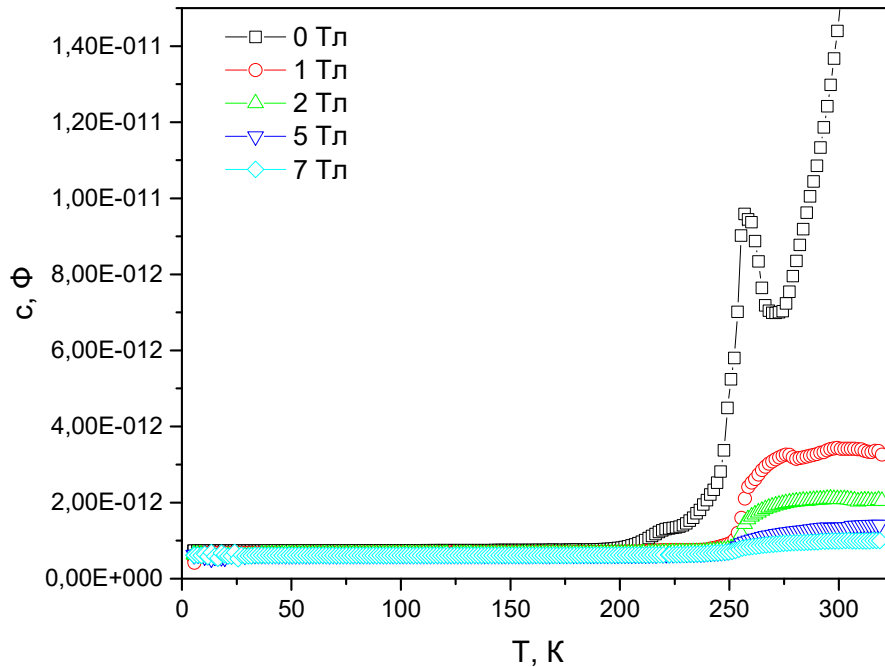


Рис. 3.11. Вплив прикладеного магнітного поля на температурні залежності ємності, отримані в режимі нагрівання за частоти вимірювального електричного поля 100 кГц

Магнітне поле істотно знижує ємність також і в області кімнатної температури. Виявлені зміни ємності є наслідком від'ємного магнітодіелектричного ефекту. Цей ефект характеризується відносною зміною ємності під впливом магнітного поля (Рис. 3.12), яку можна розрахувати за аналогією з формулою (1.10):

$$\frac{\Delta C(H)}{C(0)} = \frac{C(H) - C(0)}{C(0)}, \quad (3.4)$$

де  $C(H)$  та  $C(0)$  діелектрична проникність в магнітному полі та без нього, відповідно. При цьому враховують, що діелектрична проникність  $\epsilon'$  прямо пропорційна до ємності  $C$  конденсатора.

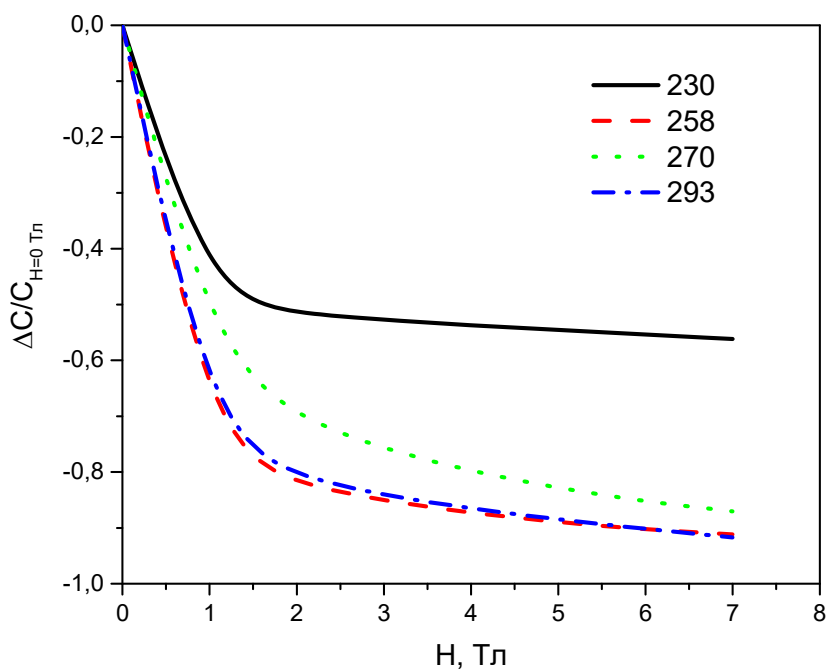


Рис. 3.12. Залежність приросту ємності конденсатора від прикладеного магнітного поля для різних температур

Зміна ємності конденсатора в запропонованій моделі датчика вимірювалась за допомогою LCR вимірювача Keithley 6517A. Для вимірювання намагніченості використовували магнетометр PPM VSM. Напруженість магнітного поля визначають за зміною ємності конденсатора на основі формули (3.4) і градууювальник графіків, зображених на Рис. 3.12.

Для реалізації ємнісного датчика магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту не потрібно спеціального обладнання, що у свою чергу, робить процедуру його виготовлення дешевою і простою. Також запропонований датчик передбачає використання одного компонента порівняно з іншими датчиками, в яких використовують переважно композити на основі різних матеріалів, що спрощує його виготовлення. Варто зазначити, що такий датчик можна використовувати в широкому діапазоні температур, нижчих за кімнатну (до 230 K) [18].

Використання ємнісного датчика магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту дає змогу отримати передбачуваний технічний результат [18].

### Висновки до розділу 3

1. Проведені рентгеноструктурні дослідження підтвердили хімічний склад монокристалів  $\text{TrMAMnCl}$  і дали змогу уточнити параметри кристалічної ґратки. Температурні і польові залежності намагнічення узгоджуються з моделлю, згідно з якою нижче від температури Нейля  $T_N = 0,98 \text{ K}$  цей кристал є одновимірним антиферомагнетиком з прихованим нахилом спінів вздовж осі  $b$ . При цьому, структура кристалів  $\text{TrMAMnCl}$  формується сукупністю одновимірних лінійних ланцюгів комплексів хлориду марганцю зі слабким антиферомагнітним зв'язком як вздовж ланцюга, так і між ланцюгами. Антиферомагнітне впорядкування при низьких температурах і парамагнітна поведінка у широкому діапазоні значно вищих температур передбачає доцільність подальших досліджень магнітоелектричних взаємодій у кристалі  $\text{TrMAMnCl}$ .

2. Особливістю температурної залежності намагнічення кристалів  $\text{TrMAMnCl}$  є наявність широкого максимуму при температурі, дещо вищій за точку Нейля – при  $T = 2,5 \text{ K}$ . Ця аномалія може бути віднесена до прояву екстенсивних взаємодій ближнього порядку, які спостерігалися у споріднених кристалах з лінійними ланцюгами комплексів перехідних металів.

3. Дослідження температурної залежності спонтанної поляризації підтвердили існування невласної сегнетоелектричної фази в кристалах ТЕАССВ-2 нижче від температури  $T_2$ . Аномалії, що відповідають сегнетоелектричному фазовому переходу, також спостерігалися в температурних залежностях оберненої магнітної сприйнятливості – відповідно при  $227,7 \text{ K}$  та  $226,4 \text{ K}$  залежно від орієнтації магнітного поля.

4. Наявність аномалій магнітної сприйнятливості в кристалах ТЕАССВ-2 при  $T_2$  підтверджує як феромагнітні взаємодії в дуже невеликому діапазоні температур навколо цієї точки, так і спонтанний обернений магнітоелектричний ефект, що виникає у фазі, яка одночасно є невласною сегнетоелектричною та парамагнітною. Виявлення такого ефекту свідчить про

те, що сегнетоелектричне впорядкування тісно пов'язане з магнітною взаємодією між іонами  $\text{Co}^{2+}$ . Аномальна поведінка оберненої магнітної сприйнятливості поблизу 74,9-77 К також може бути зумовлена раніше невідомим фазовим переходом, що вимагає подальших детальних досліджень.

5. Визначені з допомогою SQUID магнетометра ефективні значення магнітних моментів для кристалів ТЕАССВ-2, розраховані для комплексів  $\text{Co}(\text{II})$ , змінюються від 4,58 до 4,92  $\mu_{\text{B}}$  для магнітного поля, паралельного до осі  $c$ , і від 4,59 до 4,953  $\mu_{\text{B}}$  для магнітного поля, орієнтованого в перпендикулярному напрямі. Вони є вищими, ніж значення розраховані тільки з врахуванням спінів, що є результатом спін-орбітальної взаємодії.

6. Значення  $\mu_{\text{eff}}$ , розраховані для іона  $\text{Co}(\text{II})$ , з використанням значень  $L$ ,  $S$  та  $J$  основного терма вільного іона ( $^4\text{F}_{9/2}$ ) вказують на те, що цей комплекс володіє тетраедричною формою, що узгоджується з даними попередніх спектроскопічних досліджень. Аналізовані комплекси  $\text{Co}(\text{II})$  повинні бути ізольованими та характеризуватися антиферромагнітною взаємодією ( $\theta < 0$  К) навколо центрального іона. Визначені величини магнітного моменту вказують на існування спін-орбітальної взаємодії в одному центрі  $\text{Co}(\text{II})$ .

7. Запропоновано модель ємнісного датчика магнітного поля на основі кристала ТЕАССВ-3, який володіє магнітодіелектричним ефектом. Будова датчика є простою, а технологія його виготовлення істотно дешевшою порівняно з відомими прототипами. Водночас, такий датчик можна використовувати в широкому діапазоні температур, нижчих за кімнатну (до 230 К).

## РОЗДІЛ 4. ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПРИРОДИ СЕГНЕТО-ЕЛАСТОЕЛЕКТРИЧНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ ТА ДОМЕННОЇ СТРУКТУРИ У КРИСТАЛАХ ІРАСС ТА ІРАССС

### 4.1. Доменна структура сегнетоеластоелектричних кристалів $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$

Сполуки з кадмій-галогенними комплексами, як зазначалося у п.1.1.2, доволі часто характеризуються доволі незвичною організацією структури. Завдяки своєрідній хімічній гнучкості, яка передбачає різні варіанти поєднання органічних катіонів та неорганічних аніонів, у межах цієї родини гібридних органічно-неорганічних матеріалів, можна створювати різні кристалічні структури з метою оптимізації їхніх фізичних властивостей [28, 29, 103-109]. До цієї великої родини сполук належить і кристал  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  з доволі незвичним метал-галогенним комплексом. Цим кристалам притаманна складна послідовність фазових переходів. Температури і природа цих переходів вивчалися з використанням діелектричних, дилатометричних, рентгеноструктурних, калориметричних та оптичних досліджень [19, 37, 38]. Відповідна послідовність фаз наведена в п.1.1.2.

Особливе зацікавлення кристалами  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  з боку дослідників зросло, коли з використанням атомно-силової мікроскопії вперше була візуалізована сегнетоеластоелектрична (СЕЕ) доменна структура у кристалі, легovanому іонами міді – ІРАССС. Сегнетоеластоелектрична фаза ІІІ у кристалах з домішкою знаходиться нижче 293 К [4]. Такого роду результати надзвичайно важливі для фізики фероїків, оскільки на сьогодні відоме дуже невелике число представників цього класу фероїків вищого порядку. Усе це зумовлено технічними проблемами, які перешкоджають спостереженню СЕЕ доменів [4, 110].



За таких обставин було важливо пересвідчитись, чи СЕЕ доменна структура є особливістю тільки легованих міддю кристалів, чи її можливо візуалізувати і у вихідних кристалах ІРАСС. Отримані дані доцільно порівняти з відповідними для кристала ІРАССС. Такого роду дослідження важливі не тільки для фундаментальної фізики фероїків, а й для практичних застосувань. Дійсно, регулярна доменна структура в легованому аналозі надзвичайно приваблива для створення дифракційних ґраток [4]. Саме тому порівняльне вивчення доменної структури у двох кристалах є дуже актуальним.

Елементний хімічний склад зразків вивчали з використанням ЕДС рентгенівського аналізатора растрового електронного мікроскопа (напруга прискорення становила 10 кВ).

Дані ЕДС аналізу, наведені на Рис. 4.1, підтвердили хімічний склад кристалів ІРАСС, закладений при їхньому вирощуванні [12].

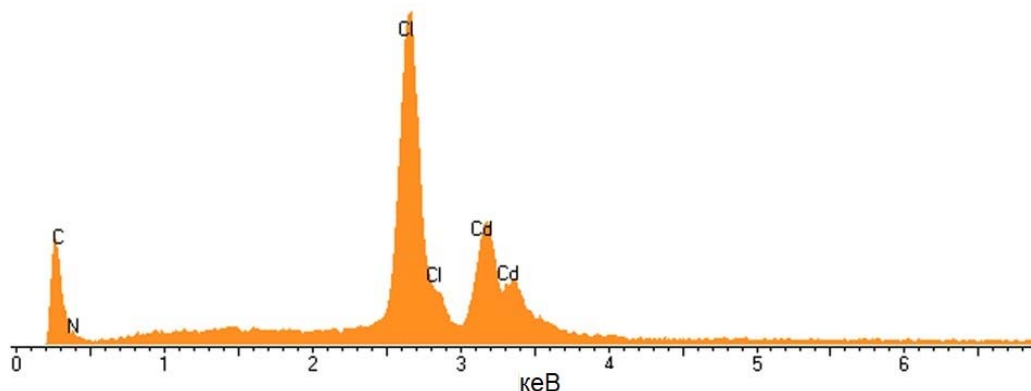


Рис. 4.1. Дані енергодисперсійного аналізу для кристалів ІРАСС, усереднені по поверхні зразка

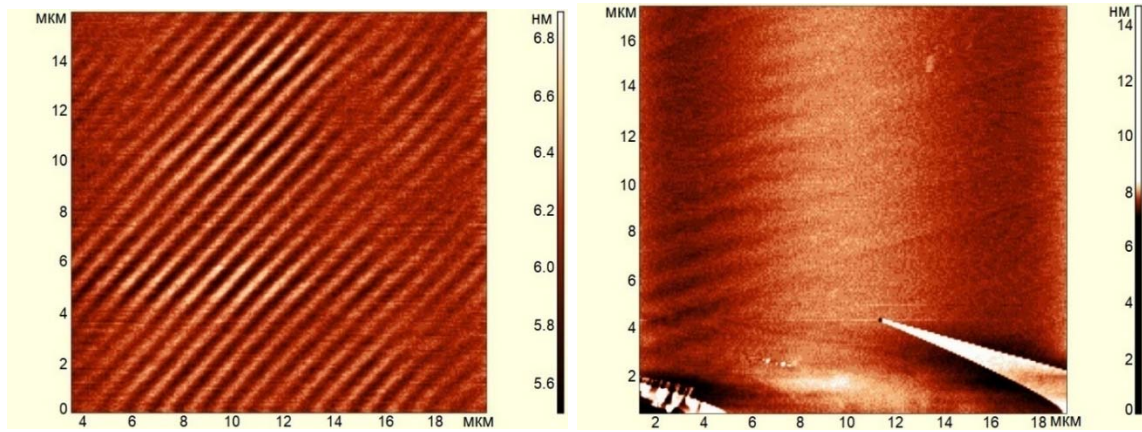
Дослідження можливого існування доменної структури викликають особливе зацікавлення. Звичайні фероїки, такі як сегнетоеластики, можна легко ідентифікувати за оптичними індикатрисами, які відрізняються орієнтацією для різних доменів. У фероїках вищого порядку двійники більше не відрізняються ні за спонтанним напруженням, ані оптичними індикатрисами, через що їх важко візуалізувати [110].

При еквітрансляційному структурному фазовому переході  $Pbca \rightarrow P2_12_12_1$  (при 294 К) в досліджуваному кристалі виникають спонтанні компоненти  $d_{14}$ ,  $d_{25}$  і  $d_{36}$  п'єзоелектричного тензора [110]. Це означає, що прикладаючи електричне поле вздовж осі  $b$  кристала, можна отримати зсувну механічну деформацію в площині  $ac$  і, навпаки – прикладання відповідного зсувного напруження буде супроводжуватися виникненням поляризації вздовж осі  $b$ . Домени повинні перемикатися одночасним прикладанням механічного напруження і електричного поля у відповідних напрямках.

Для візуалізації очікуваних СЕЕ доменів використовували АСМ в контактній і напівконтактній модах [12, 111]. У цьому випадку досліджували щойно сколоті зразки  $b$ -зрізу кристала, який володіє чіткою шаруватою структурою, притаманною перовскітам.

Насамперед температура зразка стабілізувалася при сталій температурі  $T=280$  К, далекій від точки фазового переходу  $T_2 = 294$  К. В контактній моді спостерігалася регулярна картина паралельних смуг з середньою товщиною близько 1 мкм, які можна розглядати як домени (Рис. 4.2 а). Варто відзначити, що доменні границі також проявляються і в напівконтактній моді, хоча картина виглядає менш контрастною (Рис. 4.2 б). Ці результати засвідчили, що контактна мода роботи АСМ краще підходить для візуалізації СЕЕ доменів [12].

Для того, щоб підтвердити, що картина у вигляді паралельних смуг на поверхні щойно сколотого кристала дійсно зумовлена доменною структурою, були проведені відповідні дослідження з використанням контактної моди в температурних діапазонах, що лежать відповідно нижче і вище від температури СЕЕ фазового переходу при  $T_2 = 294$  К (Рис. 4.3). Виявилось, що зображення доменної структури, яке є контрастним при  $T=280$  К, стає менш чітким при наближенні до температури ФП, і домени практично зникають у високотемпературній фазі II. Водночас, домени з'являються знову при охолодженні зразка нижче  $T_2 = 294$  К (Рис. 4.3) [12].



а)

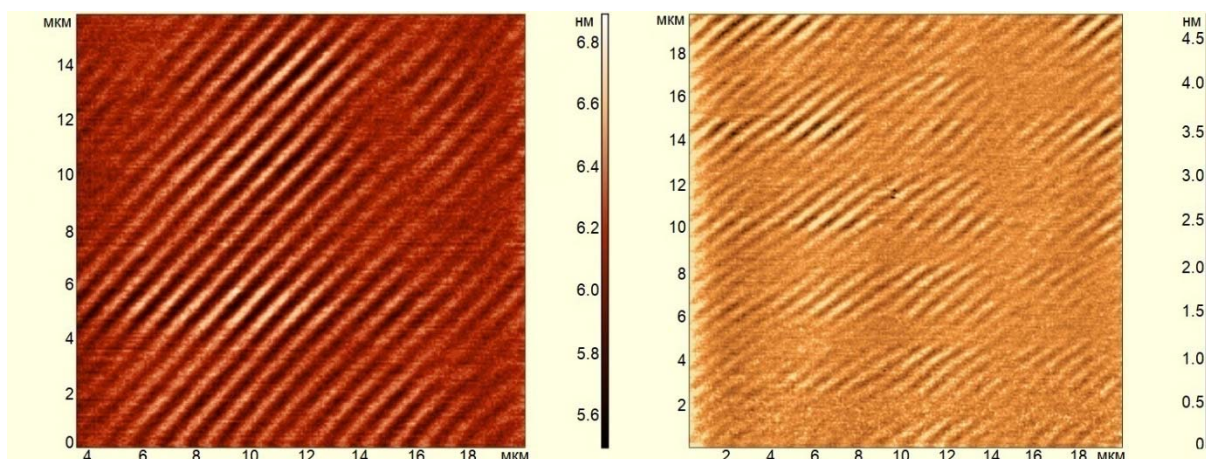
б)

Рис. 4.2. Доменна структура щойно сколотого зразка *b*-зрізу кристала ІРАСС, візуалізована при  $T=280$  К методом АСМ з використанням контактної (а) і напівконтактної (б) мод

Варто також відзначити, що при нагріванні домени не зникають миттєво в момент досягнення температури ФП. У деяких частинах зразка їх усе ще можна спостерігати при температурах, трохи вищих за  $T_2$ . Подібне запізнення у відновленні доменної структури також спостерігалось в околі цієї точки в режимі охолодження зразка. Така поведінка є характерною ознакою ФП І роду. Водночас, доцільно зауважити, що поверхня кристала залишається періодично zdeформованою протягом певного часу навіть після зникнення доменів при нагріванні зразка вище від температури  $T_2$  завдяки його залишковій деформації [12].

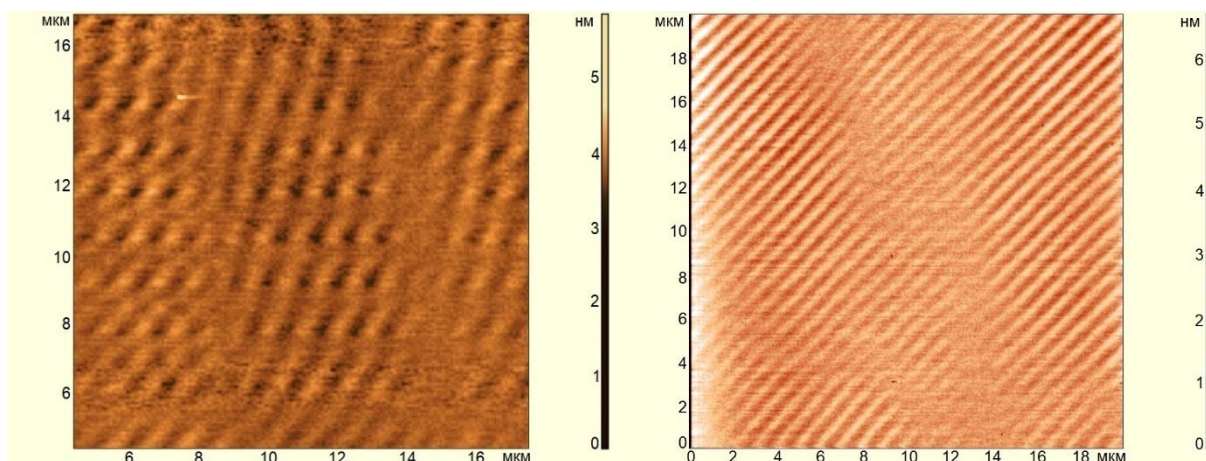
На основі проведених досліджень з використанням методу АСМ показано, що кристали ІРАСС характеризуються сегнетоеластоелектричною доменною структурою, подібною до тієї, що раніше спостерігалася у подібних кристалах, легуваних міддю (ІРАССС). Водночас, виявлена істотна відмінність між двома кристалами. В ІРАССС на регулярну картину паралельних смуг із середньою товщиною порядку 4 мкм накладалася система доменів у вигляді тонших смуг (порядку 1 мкм). Стінки цих менших доменів

були розвернуті по відношенню до стінок більших доменів на кут, дещо менший за  $100^\circ$  [4].



а)  $T=293$  К

б)  $T=294$  К



в)  $T=297$  К

г)  $T=293$  К

Рис. 4.3. Температурна еволюція доменної структури щойно сколотого зразка кристала ІРАСС в околі фазового переходу при  $T_2 = 294$  К (в режимі нагрівання (а-в) аж до 297 К і наступного охолодження (г))

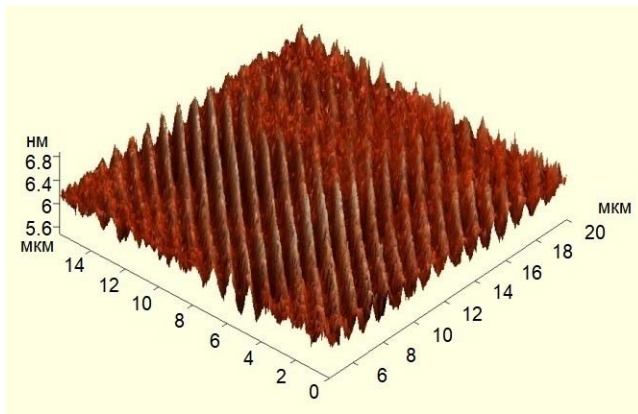
На основі проведених досліджень різних зразків кристалів ІРАСС можна зробити висновок, що їм притаманний тільки один тип доменів. Це є свідченням того, що легування міддю приводить до істотної зміни параметрів СЕЕ доменної структури [12].

## 4.2. Особливості морфології поверхні і росту нанокристалів на поверхні монокристалів ІРАСС

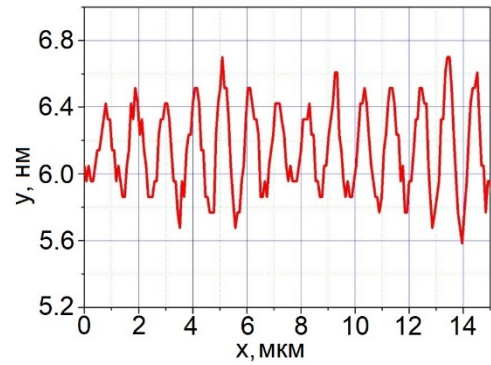
Для того, щоб отримати детальнішу інформацію з даних АСМ, були сформовані тривимірне зображення поверхні зразка, представленої на Рис. 4.3, та її профіль (Рис. 4.4 а) і б) відповідно). Видно, що середня товщина доменів становить 1 мкм, тоді як різниця у висотах цього рельєфу змінюється від 0,5 нм до 1 нм [12].

Особливе питання – чому можна розрізнити сегнетоеластоелектричні домени в контактному режимі АСМ? Можна припустити, що головною причиною є зсувне напруження, яке виникає при сколюванні зразка. Напруження з'являється в площині *ac*. Враховуючи те, що сусідні СЕЕ домени відрізняються знаком компоненти тензора п'єзоелектричного ефекту, їх у цьому конкретному випадку можна розрізнити за знаком електричної поляризації. За таких обставин проблема візуалізації доменів виглядає дуже подібною до відповідної у сегнетоелектриках. Звичайний контактний режим АСМ успішно використовують для вивчення доменів шляхом дослідження морфології поверхні сегнетоелектриків [112].

Існує кілька механізмів, які можуть забезпечити морфологічний контраст сегнетоелектричних доменів: (1) топографічні сходинки на границях доменів через структурну відмінність між позитивно і негативно зарядженими кінцями доменів; (2) викривлення поверхонь сколу відповідно до полярності доменів та напряму сколювання [12]. Другий механізм видається більш адекватним для пояснення виявленої доменної картини в досліджуваному сегнетоеластоелектрику.



а)



б)

Рис. 4.4. Тривимірне зображення (а) і профіль (б) поверхні, представленої на Рис. 4.3 а

Наступний етап наших експериментів був присвячений вивченню впливу процесу старіння кристала на його доменну структуру та морфологію поверхні [12, 111]. У зразку сколу, витриманого на відкритому повітрі, ми спостерігали в контактному режимі менш регулярну структуру порівняно зі свіжосколотим зразком з шириною доменів від 2 до 3 мкм та різницею у висотах регулярного рельєфу аж до 100 нм (рис. 3.2 б) [12]. Зазначений зразок після сколювання витримували на відкритому повітрі тривалий час – близько місяця. Варто відзначити, що такі зразки характеризуються появою пікоподібних елементів діаметром від сотень нанометрів до кількох мікронів і висотою від кількох десятків нанометрів до 200 нм [12]. Ріст подібних нано- і мікрочастин уже спостерігався на поверхні інших кристалів з алкіламонієвим катіоном [113], а також у шаруватих сполуках, таких як йодид кадмію [114]. У згаданих роботах доволі детально описані моделі відповідних процесів.

Порівнюючи зображення, представлені на Рис.4.4 і 4.5, можна зробити висновок, що характер доменної структури, ширина доменів, а також висота елементів рельєфу залежать від зразка і, насамперед, від його попередньої історії.

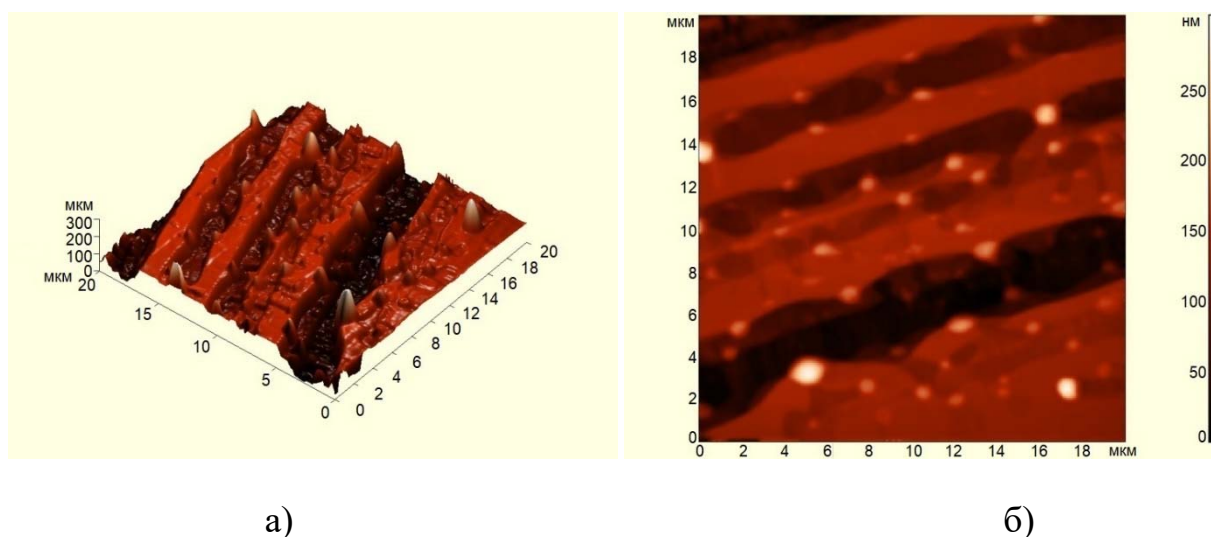


Рис. 4.5. Доменна структура зразка *b*-зрізу кристала ІРАСС, витриманого на відкритому повітрі протягом місяця, візуалізована при  $T=293$  К методом АСМ з використанням контактного режиму (а) та відповідне тривимірне зображення (б)

Розглянемо детально походження нано- та мікрокристалів, що виникають на поверхні монокристала ІРАСС у процесі старіння. Відповідний ефект виявився істотно залежним від часу. При витримці зразка на відкритому повітрі протягом 12 місяців зазначені мікрокристали стають значно більшими і вкривають практично всю поверхню монокристала (див. Рис. 4.6). Їхні розміри коливаються в межах від 0,5 до 10 мкм [12]. У цьому випадку для вивчення морфології поверхні кристала більше підходить растрова електронна мікроскопія. На Рис. 4.6 б) зображені згадані мікрокристали у більш детальному масштабі. Цікаво відзначити, що їхній габітус дуже схожий на габітус об'ємного монокристала. Іншою цікавою особливістю морфології поверхні є поява наностержнів на пізній стадії старіння (Рис. 4.6 в, г). Їхній діаметр коливається в межах від 1 до 4 мкм, а довжина сягає кількох десятків мкм [12].

На основі проведених досліджень можна запропонувати таку модель росту нано- та мікрокристалів на поверхні об'ємного кристала ІРАСС. При

досить високій вологості атмосферного повітря через незначну гігроскопічність зразок поглинає воду з атмосфери, яка конденсується на його поверхні. Кристал починає розчинятися, утворюючи на своїй поверхні насичений розчин. Згідно з даними щодо близького за хімічним складом кристала DMAAS [113] такий процес реалізується при досягненні відносної вологості, не нижчої за 70 %. При зниженні вологості або температури середовища розчин стає перенасиченим і починається процес росту нанокристалів. На наступних етапах цього процесу вони розростаються до мікронних розмірів. Такий процес реалізується за рахунок поверхневого натягу, коли крапля води вкриває нано- або мікрочастинку і навколишню область об'ємного кристала. Розчинення і ріст нано- або мікрочастинок чергуються один за одним залежно від варіацій температури і рівня вологості [113].

Цікаво відзначити, що за даними ЕДС аналізу виявлені наностержні характеризуються деяким невеликим вмістом атомів кисню. Це свідчить про те, що наностержні можуть містити кристалізаційну воду [12].

Вода, яка конденсується з атмосфери на поверхні кристала, також викликає специфічне травлення зразка. Швидкість травлення для сусідніх доменів різна, тобто залежить від знака відповідного п'єзоелектричного коефіцієнта. Враховуючи зазначене механічне напруження, яке виникає в процесі сколювання кристала, можна зробити висновок, що ці домени також мають різний знак поляризації на досліджуваній поверхні. Завдяки цьому доменна структура викликає більш істотно виражену модуляцію поверхні зістареного зразка порівняно зі свіжосколотим (Рис.4.5). Такий ефект уже відомий для сегнетоелектриків. Дійсно, для гідрофільних матеріалів, таких як TGS та GASH, завдяки впливу на зразок вологої атмосфери можна виявити сегнетоелектричні домени за рахунок селективного поверхневого травлення водяною парою [112]. Щоб уникнути згаданих процесів, пов'язаних з впливом атмосферної води, зразки IPACC слід зберігати в умовах низької вологості.



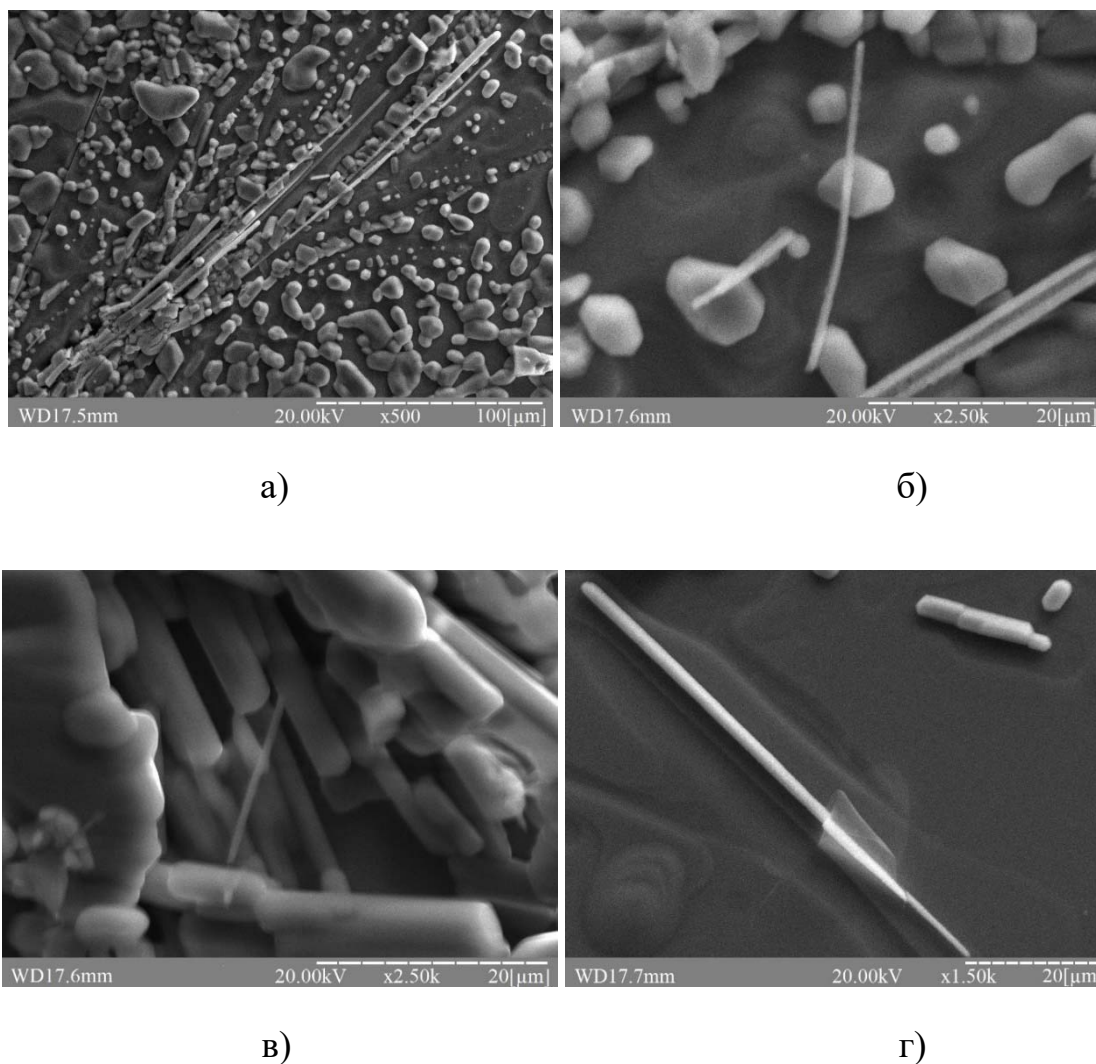


Рис. 4.6. РЕМ-зображення поверхні кристала ІРАСС, що пройшов через стадію старіння, представлені в різному масштабі

Цікаво відзначити, що подібних процесів старіння в кристалах ІРАССС, легованих міддю, не виявлено [4]. Завдяки цьому такі матеріали виглядають більш придатними для згаданих практичних застосувань.

#### **4.3. Вивчення впливу часткового заміщення іона металу на структуру кристалів ІРАСС з використанням коливної спектроскопії**

Розпочнемо розгляд з молекулярних спектрів кристалів ІРАССС, у яких ступінь легування Си не перевищував  $0,6 \pm 0,1$  % відповідно до даних аналізу ЕДС [10]. Відзначимо, що у цій роботі саме кристали з такою

концентрацією міді, які уже досліджували раніше різними експериментальними методами, позначаються аббревіатурою ІРАССС. В них, зокрема, вперше була візуалізована СЕЕ доменна структура, про що йшлося у п.4.3. Їхні інфрачервоні спектри поглинання отримали в діапазоні 50-4000  $\text{cm}^{-1}$  при 300 К (Рис. 4. 7). Фактор-груповий аналіз основних мод у фазі ІІ (таблиця 4.1) проводили за аналогією з вихідним кристалом ІРАСС [39]. На основі даних структурних досліджень [40] доцільно припустити, що іони  $\text{Cu}^{2+}$  статистично заміщують іони  $\text{Cd}^{2+}$  в аніонному комплексі. Класифікація основних мод в інших фазах також проводилася за аналогією з кристалом ІРАСС [39].

Хвильові числа, відносні інтенсивності та запропоноване віднесення внутрішніх коливань при 300 К в ІРАССС порівнювали з тими, що були у вихідному кристалі ІРАСС (Табл. 4. 2). Ці характеристики були отримані для обох кристалів у нуйолі. Ідентифікацію коливних мод для ІРАСС у діапазоні низьких частот проводили з урахуванням даних, отриманих у фторолубі (відповідні дані позначені зірками в Табл. 4.2). Розподіл мод, запропонованих у Табл. 4.3, ґрунтується на порівнянні з ІЧ спектрами катіонів ізопропіламонію [33, 115, 116] та коливальними спектрами молекули ізопропіламіну [117].

Як впливає з даних рентгеноструктурних досліджень [19] для вихідного кристала, можна припустити, що ІРАССС характеризується неупорядкованістю катіонів ізопропіламіну в усіх фазах. Відстані С-С (від 1,634 до 1,35 Å) та С-N (від 1,405 до 1,529 Å) у кристалі ІРАСС вказують на неупорядкованість. Відповідно до структурних параметрів ізольованої молекули ізопропіламіну [118], ці відстані повинні бути відповідно 1,522 Å (для СС) та 1,466 Å (СN). Неупорядкованість, виявлена за допомогою рентгеноструктурного аналізу у вихідному кристалі, може бути перевірена за допомогою коливальних спектрів ІРАССС. Наявність катіонів ІРА різного типу повинна привести до розщеплення внутрішніх мод катіонів ІРА. Аналіз ІЧ спектрів показує, що до таких мод відносяться смуги, які з'являються при

800  $\text{cm}^{-1}$  і відповідають симетричним валентним коливанням  $\nu_s(\text{CCC})$  [117, 118]. При 300 К спостерігалася одна трохи асиметрична смуга при 796  $\text{cm}^{-1}$ . Це є свідченням того, що катіони ІРА статистично неупорядковані, і крім цього, всі катіони структурно ідентичні, принаймні, коли мова іде про їхній скелет.

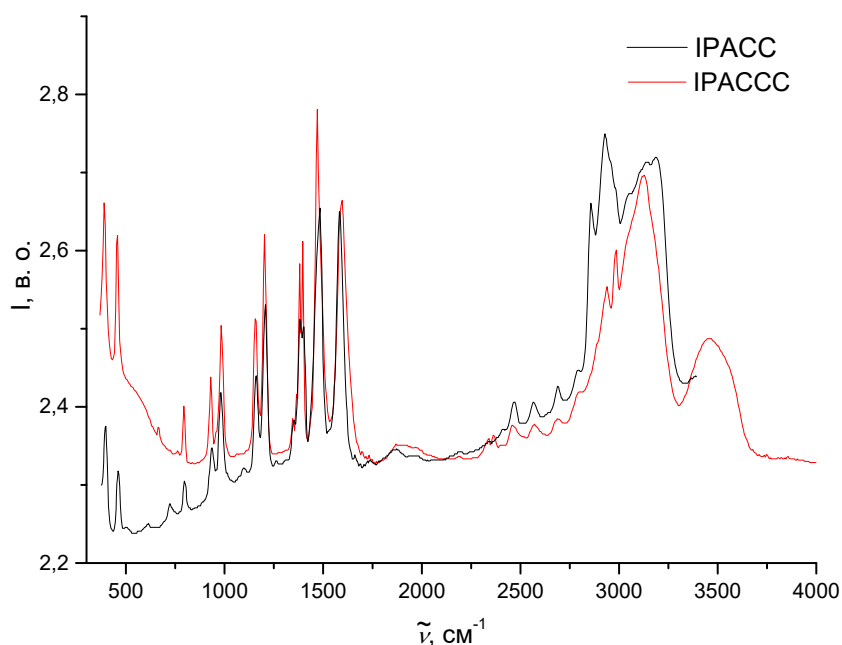


Рис. 4.7. Порівняння ІЧ спектрів поглинання кристалів ІРАСС та ІРАССС в діапазоні 300-4000  $\text{cm}^{-1}$  при 300 К

Таблиця 4.1. Класифікація основних мод для кристала ІРАССС (фаза ІІ).  
Абревіатура:  $A_c$  – акустичні моди,  $i$  – неактивні,  $T$  – трансляційні моди,  
 $L$  – коливний тип мод

	$A_c$	Зовнішні коливання				Внутрішні коливання			Правила відбору	
		ІРА		$[\text{Me}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$		ІРА1	ІРА2	$[\text{Me}_3\text{Cl}_{10}]^{4-}$	ІЧ	КРС
		$L$	$T$	$L$	$T$					
$D_{2h}$										
$A_g$		6	6		3	36	36	15	$i$	$zx, yu, zz$
$B_{1g}$		6	6		3	36	36	15	$\bar{i}$	$xy$
$B_{2g}$		6	6		3	36	36	15	$i$	$zx$
$B_{3g}$		6	6		3	36	36	15	$i$	$yz$
$A_u$		6	6	3		36	36	18	$i$	$i$
$B_{1u}$	1	6	6	2		36	36	18	$Z$	$i$
$B_{2u}$	1	6	6	2		36	36	18	$Y$	$i$
$B_{3u}$	1	6	6	2		36	36	18	$X$	$i$

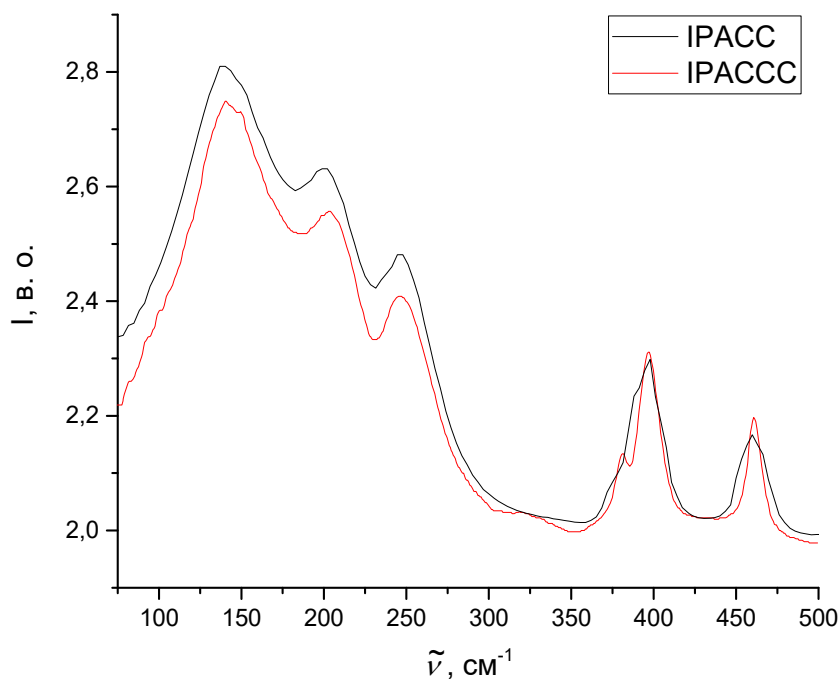


Рис. 4.8. ІЧ спектри поглинання кристалів IPACCC при 300 К в діапазоні 50-500  $\text{cm}^{-1}$

Більшість смуг для обох кристалів збігаються за частотою, що свідчить про їх подібну структуру. У цьому випадку аніонний комплекс має однакову симетрію і складається з трьох метал-галогенних октаедрів двох типів [40]. Октаедр першого типу більше спотворений вздовж осі  $z$ , тоді як в октаедрах другого типу відстані метал-ліганд ближчі в екваторіальній площині та вздовж осі  $z$  [40].

Відомо, що внутрішні коливання метал-галогенного комплексу, а також коливання скелета органічного катіона проявляються в низькочастотній області спектра. Беручи до уваги, що ізоморфне заміщення насамперед впливає на ці типи коливань, порівняємо детально ІЧ спектри обох сполук у спектральному діапазоні 50-500  $\text{cm}^{-1}$  (Рис. 4.8). Можна відзначити появу чіткої додаткової смуги в IPACCC при 381  $\text{cm}^{-1}$ . Це пов'язано з розщепленням коливальної моди скелета  $\delta_s(\text{CCC})$  внаслідок взаємодії груп ПА з октаедрами, що містять  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cd}^{2+}$ , відповідно.

Таблиця 4.2. Експериментальні значення хвильових чисел ( $\text{cm}^{-1}$ ), відносна інтенсивність та розподіл смуг, що спостерігаються в ІЧ спектрах кристалів ІРАСС [39] та ІРАССС: vs (very strong) – дуже інтенсивна, s (strong) – інтенсивна, m (medium) – середня, w (weak) – слабка, vw (very weak) – дуже слабка, sh (shoulder) – плече

ІРАСС	ІРАССС (низ.)	
ІЧ в нуйолі	ІЧ	Коливні моди
1	2	3
$T=300\text{ K}$	$T=300\text{ K}$	
	3461	Внутрішньоіонні переходи $\text{Cu}^{2+}$
3186vs		$\nu_a(\text{NH}_3^+)$
3140vs	3131	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
3105s,sh		$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
3045s,sh		$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
2983s*	2981	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2936s*	2935	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2888s,sh		$\nu(\text{CH}_3)$
2852 <sup>n</sup> vs		$\nu_s(\text{CH}_3)$
	2802	$\nu(\text{CH})$
2787 vw		
2687 vw	2689	
2640 vw,sh	2640	
2562 vw	2566	
2475 vw,sh		
2461 vw	2462	
2408 vw	2407	
2359 vw*	2361 w	
	2340 w	
2333 vw*		
	2321	
2281 vw*		
2194 vw	2193	
	1946	
	1873	
1860 vw		
1800 vw	1790 vw	
	1716	
1697 vw	1690 vw	

	1652, vw	
1623s,sh		$\delta(\text{NH})$
1617s,h		
1584vs,sh	1580	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
1579vs		$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
1483vs		$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
	1476	$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1470 <sup>n</sup> s,sh		$\delta_s(\text{NH}_3^+)$
1462m*		$\delta_a(\text{CH}_3)$
1449w*		$\delta_a(\text{CH}_3)$
1401m	1396	
1383m	1382	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1374 <sup>n</sup> m,sh		$\delta_s(\text{CH}_3)$
1366 <sup>n</sup> w,sh		
1348w		$\delta(\text{CH})$
1303vw,sh		
1205m	1202	$\tau(\text{NH}_3^+)$
	1162	
1158m		$\nu_a(\text{CCC})$
994w,sh	991	
	984	
979m		$\nu(\text{CH})$
	960	$\rho(\text{CH}_3)$
956vw		$\rho(\text{CH}_3)$
938w		$\rho(\text{CH}_3)$
	932	
928vw,sh		$\rho(\text{CH}_3)$
893vw,sh		
797w	797	$\nu_s(\text{CCC})$
	668	$\delta(\text{CCN})$
460m	460	$\delta(\text{CCN})$
	431	$\delta(\text{CCN})$
396m	397m	$\delta_s(\text{CCC})$
	381 w	$\delta_s(\text{CCC})$
	325 vw	$\nu_3 \text{ Cu-Cl}$
247m*	246m	$\nu_1 \text{ Me-Cl}$
202m*	203m	$\nu_4 \text{ Me-Cl}$
	149s, sh	$\nu_2 \text{ Cu-Cl}$
140vs*	141vs	$\nu_2 \text{ Cd-Cl}$
101m*	101m	$\nu_5 \text{ Me-Cl}$
	62, 76	trans CCN

\* – ІЧ смуги поглинання кристала ІРАСС в фторолубі+ далеко ІЧ область спектру при 300 К.

Крім цього, в ІЧ спектрі ІРАССС з'являється нова дуже слабка смуга з максимумом  $320\text{ см}^{-1}$ . Вона ідентифікована як коливальна мода октаедра  $\nu_3(\text{Cu-Cl})$ . Крім цього, заміна кадмію іоном  $\text{Cu}^{2+}$  супроводжується розщепленням смуги при  $140\text{ см}^{-1}$  і появою додаткової смуги при  $149\text{ см}^{-1}$ . Ця нова смуга відповідає коливальній моді октаедра  $\nu_2(\text{Cu-Cl})$ , яка зміщена до вищих частот порівняно з аналогічною модою  $\nu_2(\text{Cd-Cl})$ .

На Рис. 4. 9, 4. 10 наведені ІЧ спектри поглинання кристалів ІРАСС та ІРАССС з різною концентрацією іона  $\text{Cu}^{2+}$ . Як уже зазначалося, аналіз ЕДС показав, що ступінь легування не перевищував  $0,6\pm 0,1\%$  для кристалів з нижчою концентрацією міді [10], тоді як для кристалів з вищою концентрацією міді цей показник становив  $1,8 \pm 0,1\%$ . Надалі ці кристали позначатимемо ІРАССС (низ.) та ІРАССС (вис.) відповідно. Нагадаємо, що коли ступінь легування не вказується (ІРАССС), то мова йде про кристали з нижчою концентрацією. Як свідчить проведений аналіз, більшість коливальних мод для усіх кристалів збігаються за частотою. Це означає, що всі розглянуті кристали є ізоструктурними, а іон  $\text{Cu}^{2+}$  статистично заміщує іони  $\text{Cd}^{2+}$  в аніонному комплексі. За таких обставин ми можемо застосувати фактор-груповий аналіз, проведений для вихідних кристалів [39], також до аніонного комплексу в ІРАССС (Табл. 4. 1). Відповідно до [9, 39], останній складається з трьох метал-галогенних октаедрів двох типів.

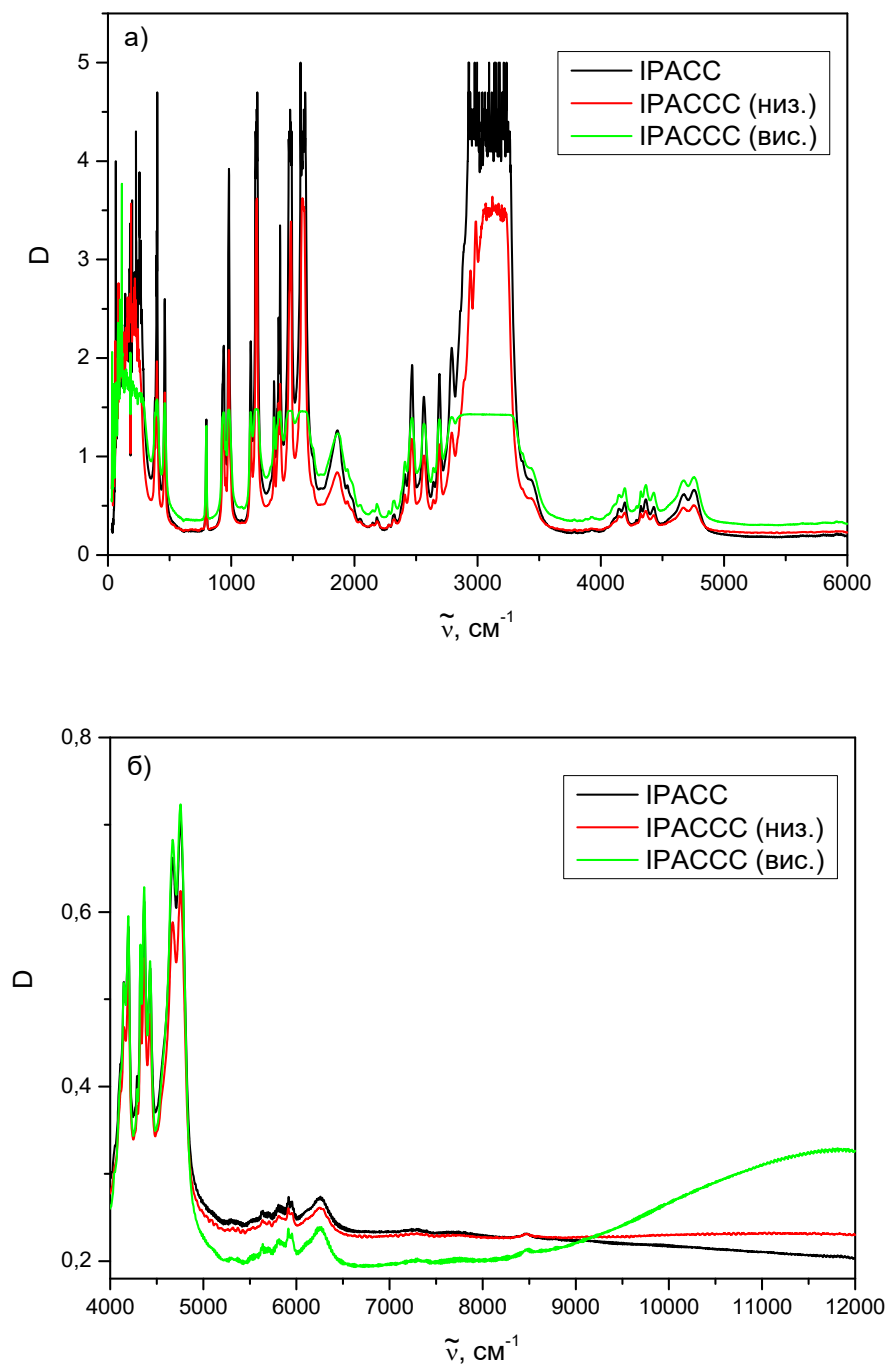


Рис. 4.9. Порівняння ІЧ спектрів поглинання вихідних кристалів ІРАСС та легованих кристалів ІРАССС

Коливальні моди можна легко ідентифікувати шляхом порівняння з даними, отриманими в [9] для зразків ІРАСС та ІРАССС (низ.). Тим не менше, слід мати на увазі, що ці дослідження проводились для полікристалів у нуйолі. Важливо також зазначити, що в цій роботі ми досліджували монокристали.



Ось чому інтенсивні смуги в околі  $2800\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  важко розрізнити навіть для дуже тонких зразків ( $\sim 0,1\text{ мм}$ ). Це особливо стосується кристалів ІРАССС з вищою концентрацією міді. Ця спектральна область відповідає коливанням групи  $\text{CH}_3$  та  $\text{NH}_3$  та обертонам інших мод. На щастя, ці смуги були визначені для порошків ІРАСС [39] та ІРАССС (низ.) [9] у нуйолі. Ми не очікуємо значних змін цих мод для монокристалів, легованих міддю. Але така проблема спостерігалася лише для коливань цих груп. Інші моди були менш інтенсивними і чітко виділялися. Вони мають характерну для коливальних мод форму і аналізувались без проблем. Нові особливості, що спостерігаються у згаданому діапазоні частот для легованих кристалів, особливо для нещодавно вирощеної сполуки ІРАССС (вис.), будуть розглянуті далі.

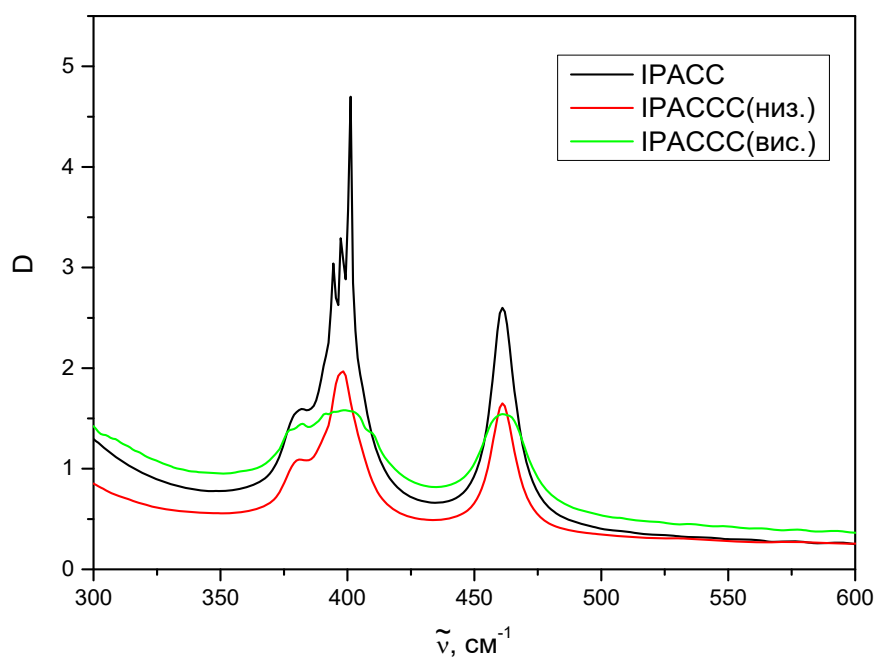


Рис. 4.10. ІЧ спектри поглинання кристалів ІРАСС та ІРАССС в діапазоні  $300\text{--}600\text{ см}^{-1}$

ІЧ спектри поглинання в області великих хвильових чисел вперше спостерігались для всіх досліджених кристалів (див. Рис. 4.9 б). Положення цих смуг поглинання в діапазоні  $4000\text{--}6500\text{ см}^{-1}$  практично збігаються для всіх кристалів. Вони також пов'язані з обертонами мод, що відповідають метильній

групі та коливанням амонію. Така поведінка підтверджує подібність у влаштуванні органічної підсистеми у трьох досліджуваних сполуках.

Встановлено, що значно більша різниця виявляється в спектральному діапазоні, що знаходиться вище від  $9000\text{ см}^{-1}$ . Коефіцієнт поглинання в цій області значно зростає зі збільшенням концентрації іонів міді. Відповідне поглинання в обох кристалах ІРАССС пов'язане з внутрішніми електронними переходами в іоні міді в мідно-галогенних поліедрах. Відповідні спектри кристалічного поля детально проаналізовано для ІРАССС з меншою концентрацією міді у роботі [119]. Наявність подібних смуг значно вищої інтенсивності в ІРАССС (вис.) виглядає природною. Це дозволяє зробити висновок, що структура ІРАССС (вис.) подібна до структури ІРАССС (низ.), а також до структури вихідного кристала без додавання міді. Встановлено, що аніонний комплекс має подібну симетрію в усіх трьох сполуках і складається з трьох метал-галогенних октаедрів двох типів з різною орієнтацією своїх осей щодо основних кристалографічних напрямів.

Для більшості мод, які спостерігаються в ІЧ спектрах усіх трьох досліджуваних кристалів можна прийняти ідентифікацію, наведену вище [9, 39] для ІРАСС та ІРАССС (низ.). Водночас, цікаво розглянути нові особливості, що з'являються в низькочастотній частині ІЧ спектрів завдяки легуванню вихідного кристала міддю.

На Рис. 4.10 наведені спектри ІЧ поглинання ІРАСС та ІРАССС в діапазоні  $300\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . У цих спектрах чітко спостерігаються моди при  $379$ ,  $399$  та  $460\text{ см}^{-1}$ . Вони пов'язані з коливаннями  $\delta_s(\text{CCC})$  та  $\delta_s(\text{CCN})$ . Це деформаційні моди органічного «скелета» [120]. У кристалі ІРАСС смуга в околі  $400\text{ см}^{-1}$  розщеплюється на три близько розташовані вузькі смуги при  $394$ ,  $397$  та  $401\text{ см}^{-1}$ . Ізоморфне заміщення приводить до злиття цих трьох смуг в єдину, значно ширшу смугу в ІРАССС. Таке заміщення іона металу супроводжується появою октаедрів двох типів, а саме  $\text{CdCl}_6$  та  $\text{CuCl}_6$ , які статистично розподілені в складних аніонах. Виявлений ефект є свідченням опосередкованого впливу ізоморфного заміщення іонів металів на внутрішні

коливання та процеси впорядкування в органічній підсистемі досліджуваних кристалів [121].

На основі аналізу поляризованих спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) можна отримати детальну інформацію про симетрію коливальних мод та, відповідно, про особливості розташування певної структурної групи. З іншого боку, ми використовували Раманівський мікроскоп у своїх дослідженнях, і вибір можливих варіантів геометрії розсіювання був обмежений. Друге обмеження було пов'язане із шаруватим характером кристалічної структури. Беручи до уваги ці умови, ми проаналізували комбінаційне розсіювання при так званій  $180^\circ$ -геометрії, коли зразок опромінюють поляризованим світлом вздовж осі  $Y$ , а розсіяне світло аналізують у тому ж напрямі.

У Табл. 4. 1 наведено коливання типів  $A_g$  ( $xx$ ;  $yy$ ;  $zz$ ),  $B_{1g}$  ( $xy$ ),  $B_{2g}$  ( $xz$ ) та  $B_{3g}$  ( $yz$ ), які повинні бути активними в спектрах КРС. На Рис. 4.11 наведені неполяризовані та поляризовані спектри КРС кристала ІРАССС (низ.), отримані в геометріях:  $Y(ZZ+XZ)Y$  та  $Y(XX+ZX)Y$ . Неполяризований спектр розглядався як сума двох вище згаданих спектрів. Віднесення смуг (Табл. 4.3) ґрунтувалося на порівнянні з коливними спектрами ІРАСС [39], ІРАССС (низ.) [9], катіонів ІРА [33, 115, 116] та молекули ізопропіламіну [117]. Коливання типу  $B_{2g}$  та відповідні смуги при 93, 248, 1456, 2756, 2949, 3106, 3173  $\text{cm}^{-1}$  активні в геометрії  $Y(XX+XZ)Y$ . Інтенсивність цих смуг набагато вища, ніж відповідних мод, що спостерігалися в геометрії  $Y(ZZ+ZX)Y$  та в неполяризованих спектрах. З іншого боку, смуга при 798  $\text{cm}^{-1}$  для геометрії  $Y(ZZ+ZX)Y$  має значно вищу інтенсивність, ніж для  $Y(XX+XZ)Y$ .

На відміну від ІЧ спектрів, в геометрії  $Y(ZZ+ZX)Y$  є дві смуги, що відповідають коливанням скелета  $\delta_s(\text{CCC})$  при 382 та 396  $\text{cm}^{-1}$ , тоді як для геометрії  $Y(XX+XZ)Y$  спостерігається розщеплення на три моди – при 379  $\text{cm}^{-1}$ , 396  $\text{cm}^{-1}$  та 400  $\text{cm}^{-1}$ . Їх слід також віднести до коливань типу  $B_{2g}$ . Цей випадок

відповідає Давидовському розщепленню [120]. Також цікаво порівняти спектри КРС для кристалів з різною концентрацією міді (Рис. 4.11 і 4.12).

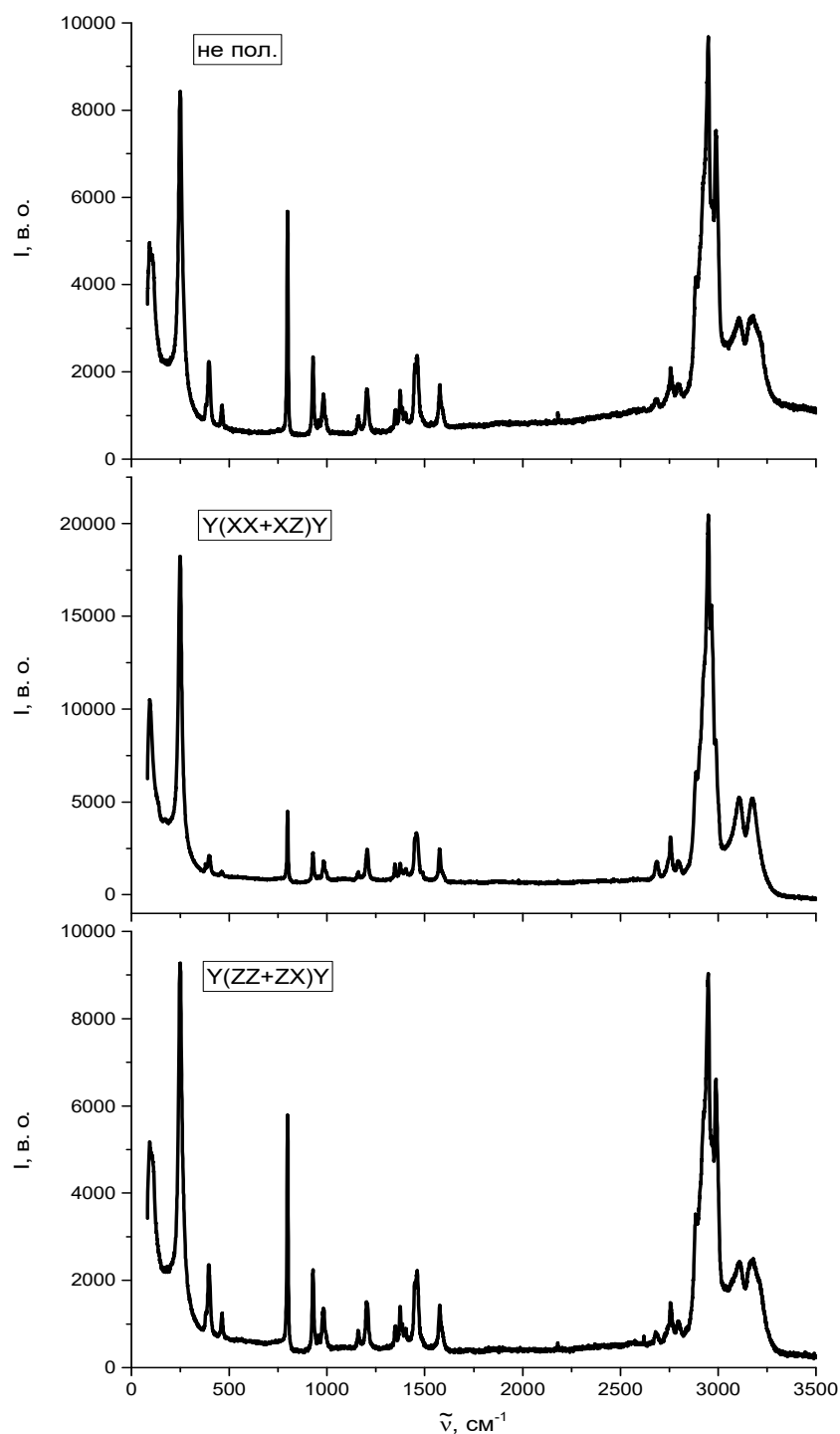


Рис. 4.11. Спектри КРС кристала ІРАССС (низ.) при різних геометріях експерименту

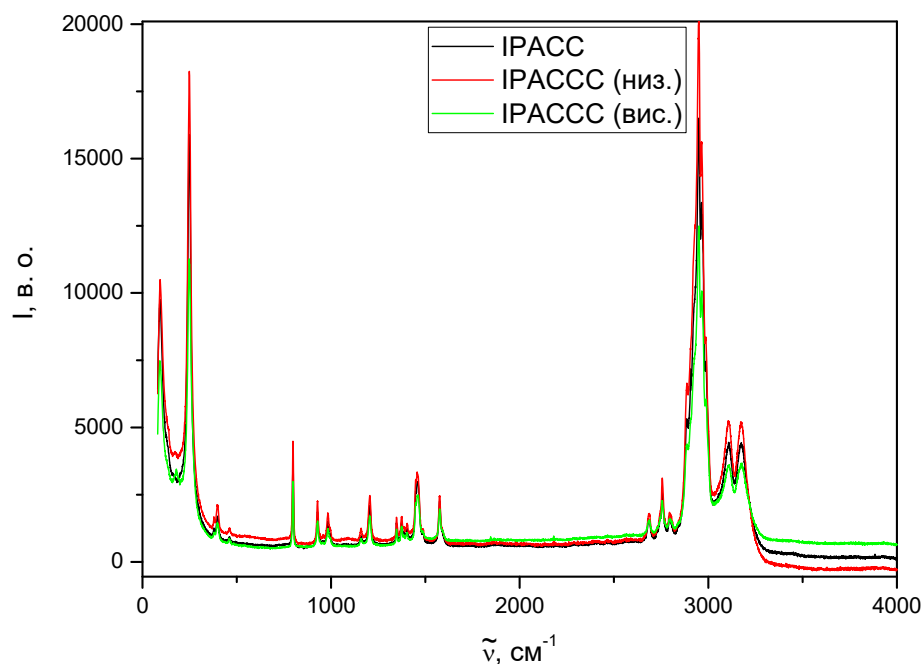


Рис. 4.12. Неполаризовані спектри КРС кристалів ІРАСС та ІРАССС з різними концентраціями міді в діапазоні 0 - 4000  $\text{cm}^{-1}$

Слід зазначити, що подібне розщеплення характерне і для ІРАССС (вис.):  $381 \text{ cm}^{-1}$ ,  $398 \text{ cm}^{-1}$ ,  $400 \text{ cm}^{-1}$ , тоді як вихідний кристал характеризується двома компонентами при  $379 \text{ cm}^{-1}$  та  $399 \text{ cm}^{-1}$ .

Спираючись на результати фактор-групового аналізу (Табл. 4. 2) та дані відповідного аналізу для вихідного кристала [39], можна зробити висновок, що у фазі II для всіх розглянутих сполук існують два незалежні катіони ІРА, які займають місця  $C_1$  (8), і залишаються невпорядкованими. Усі внутрішні моди ізопропіламонію (36А) є активними в ІЧ спектрах та спектрах КРС і можуть розщеплюватися на  $A_u + A_g$ . Давидовський тип взаємодії між чотирма молекулами з еквівалентною симетрією в примітивній елементарній комірниці приводить до подальшого розщеплення:  $A_g \rightarrow A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$  і  $A_u \rightarrow A_u + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$  [39].

Таблиця 4.3. Експериментальні частоти ( $\text{см}^{-1}$ ), відносна інтенсивність та віднесення смуг, що спостерігаються в спектрах КРС кристалів ІРАСС та ІРАССС з різною концентрацією міді (позначення інтенсивності смуг ідентичні до Табл. 4.2)

ІРАССС				ІРАСС	Коливні моди
Y(XX+XZ)Y	Y(ZZ+ZX)Y	неполяризовані		неполяризовані	
низ.	низ.	вис.	вис.		
93 s	93 s	92 s	93 s	93 s	$\nu_5(\text{Cd-Cl})$
			139 w	136 w	$\nu_2(\text{Cd-Cl})$
171 vw	183 vw	181 vw	173 vw		$\nu_2(\text{Cu-Cl})$
248vs	248 vs	248 vs	249 vs	249 vs	$\nu_1(\text{Cd-Cl})$
379 vw	382 vw	381 vw	379 vw	379 vw	$\delta_s(\text{CCC}), \delta_s(\text{CCN})$
396 w, 400 w	396 w	398 w, 401 w	396 w, 400w	399 w	$\delta_s(\text{CCC})$
461 vw	463 vw	459 vw	460 vw	461 vw	$\delta(\text{CCN})$
798 m	798 m	798 m	798 m	799 m	$\nu_s(\text{CCC})$
927 w	928 w	929 w	929 w	928 w	$\nu_a(\text{CCN})$
958 vw	958 vw				$\rho(\text{CH}_3)$
983 w	981 w	983 w	984 w	983 w	$\nu(\text{CN})$
1158 vw	1159 vw	1157 vw	1158 vw	1159 vw	$\nu_a(\text{CCC})$
1205 w	1203 w	1204 w	1206 w	1206 w	$\tau(\text{NH}_3^+)$
1347 vw	1350 vw	1347 vw	1345 vw	1346 vw	$\delta(\text{CH})$
1375 vw	1373 vw	1374 vw	1374 vw	1374 vw	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1385 vw		1385 vw	1385 vw	1386 vw	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1404 vw	1404 vw	1403 vw	1403 vw	1403 vw	$\delta(\text{CH}_3)$
1456 w	1456 w	1449 w	1449 w	1449 w	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1576 w	1575 w	1575 w	1576 w	1576 w	$\delta_a(\text{NH}_3^+)$
2685 w	2686 vw	2687 vw	2685 vw	2685 vw	N-H,C-H
2756 w	2755 w	2748 w	2755 w	2756 w	N-H,C-H
2794 vw	2792 vw	2795 vw	2794 vw	2796 vw	N-H,C-H
2885 vw	2885vw	2887 vw	2886 vw	2885 vw	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2905 sh, 2923 sh, 2949 vs, 2965 sh	2904 sh, 2922 sh, 2949 vs, 2965 sh	2906 sh, 2922 sh, 2949 vs, 2965 sh	2904 sh, 2922 sh, 2949 vs, 2965 sh	2903 sh, 2924 sh, 2949 vs, 2965 sh	$\nu_a(\text{CH}_3)$
2987 s	2988 s	2988 s	2981 s	2988 s	$\nu_a(\text{CH}_3)$
3106 m	3109 m	3105 m	3108 m	3110 m	$\nu_s(\text{NH}_3^+)$
3174 m	3177 m	3172 m	3172 m	3173 m	$\nu_a(\text{NH}_3^+)$

Крім цього, для усіх досліджуваних кристалів та геометрій експерименту спостерігалось значне розщеплення смуги  $\nu_a(\text{CH}_3)$  на  $2949 \text{ cm}^{-1}$  на чотири-п'ять смуг, що також пов'язано з Давидовським розщепленням [119]. Така поведінка відображає специфіку органічної підсистеми у фазі II і помітні зміни динамічного стану катіона. Ці висновки корелюють з даними рентгеноструктурного дослідження вихідного кристала ІРАСС [19]. Відомо, що у фазі II є чотири типи катіонів, а саме ІРА-А, ІРА-В, ІРА-С та ІРА-Д [19]. Встановлено, що всі катіони ІРА в цій фазі все ще неупорядковані. ІРА-А з вихідної фази I розвпорядкований за двома позиціями ІРА-А та ІРА-Д з імовірністю заповнення 0,5, тоді як ІРА-В розподіляється по ІРА-В та ІРА-С з імовірністю 0,45 та 0,55. Ситуація в сегнетоеластоелектричній фазі III є дуже схожою. Згідно з [19], перехід з фази II в III індукується впорядкуванням катіонів ІРА. ІРА-А та ІРА-Д все ще неупорядковані і займають два нееквівалентні положення в кристалічній структурі з ймовірністю 50 % (ІРА- А1, ІРА-А2 та ІРА-Д1, ІРА-Д2). В принципі, наявність різного числа різних катіонів ІРА, залежно від конкретної фази, приводить до різного ступеня Давидовського розщеплення смуг, пов'язаних з внутрішніми коливаннями цих катіонів. Ця зміна показує, що не тільки скелетні коливання або моди  $\text{CH}_3$  та  $\text{NH}_3$ , але й відповідні обертони чутливі до впорядкування органічних катіонів. Беручи до уваги дуже подібний характер і рівень згаданого розщеплення, можна припустити, що кристали, леговані міддю, характеризуються тим самим характером ФП між фазами I, II та III, що і вихідний кристал ІРАСС [119].

На Рис. 4.13 а порівнюються спектри КРС кристалів ІРАСС та ІРАССС з високою та низькою концентрацією  $\text{Cu}^{2+}$  у діапазоні  $50\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ .

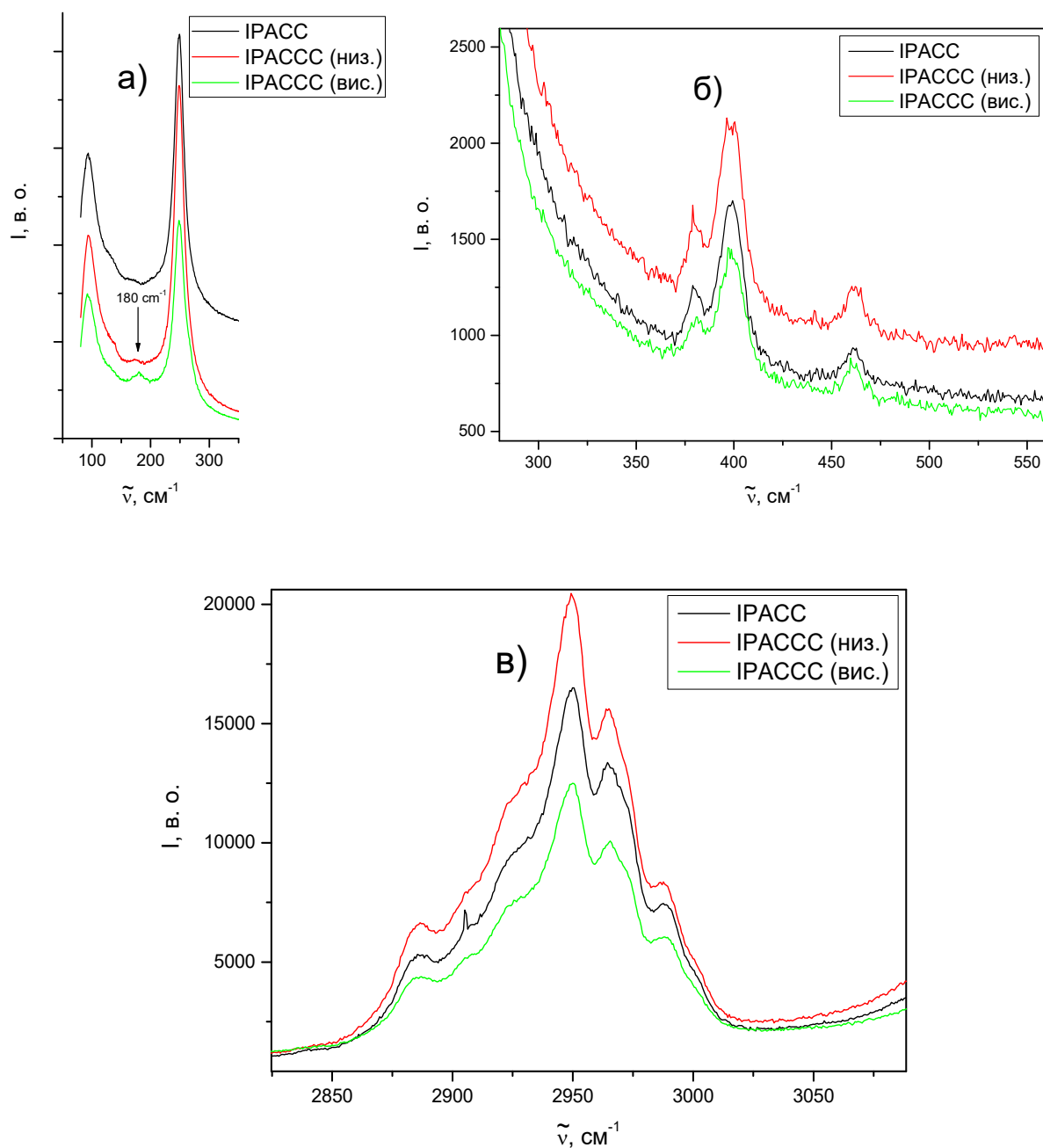


Рис. 4.13. Спектри КРС кристалів IPACC та IPACSS з різними концентраціями міді в інтервалі 80–570  $\text{cm}^{-1}$  (спектри показані в однаковій шкалі, але зміщені вздовж осі ординат)

У спектрі КРС кристалів IPACSS помітні слабкі смуги в околі 180  $\text{cm}^{-1}$  (173  $\text{cm}^{-1}$  для меншої концентрації міді). Беручи до уваги, що ця мода практично не спостерігається у спектрі вихідного кристала, її можна віднести до внутрішнього валентного коливання типу  $\nu_2$  (Cu–Cl) в октаедрі[120]. Такий



висновок досить добре корелює з даними [122], де добре виражена відповідна смуга спостерігається у спектрах КРС кристала  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  в межах  $176\text{--}184\text{ см}^{-1}$  залежно від геометрії експерименту. Слід зазначити, що ця сполука характеризується метал-галогенними поліедрами, подібними до досліджуваного кристала ІРАССС. З іншого боку, таке віднесення виглядає природним, оскільки мода  $\nu_2(\text{Cu}\text{--}\text{Cl})$  зміщена у бік вищих значень хвильових чисел відносно  $\nu_2(\text{Cd}\text{--}\text{Cl})$  через меншу масу іонів міді порівняно з кадмієм. Наявність цих мод у спектрі кристалів ІРАССС разом з даними ІЧ спектроскопії в області високих хвильових чисел підтверджує, що іон  $\text{Cu}^{2+}$  статистично заміщує іон  $\text{Cd}^{2+}$  в метал-галогенних октаедрах. Водночас, дуже низька інтенсивність цієї моди свідчить про те, що ми не спостерігаємо жодного вираженого резонансного комбінаційного розсіювання [120].

#### **4.4. Аналіз природи сегнетоеластоелектричного фазового переходу та електрон-фононої взаємодії в кристалах ІРАССС із застосуванням даних коливної спектроскопії**

Розглянемо детально, яким чином фазові переходи відображаються в температурних залежностях ІЧ спектрів поглинання кристалів ІРАССС. У цьому підрозділі наведено результати дослідження кристалів з нижчою концентрацією міді (0,6 %). В діапазоні низьких температур вони істотно відрізняються від спектрів при 300 К та 400 К. На рис. 4.14 зображена температурна еволюція смуг, пов'язаних із внутрішніми коливаннями груп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3^+$  молекули ІРА та їхніх обертонів, включаючи фази I, II, III та IV, коли зразки охолоджували до 248 К [8].

На жаль, набір температур, при яких проводились вимірювання, був обмежений. Тому важко визначити точні температури ФП на основі температурних змін ІЧ спектрів, але можна зробити висновки про тенденції структурних змін у певних фазах. Точні дані про температури фазових

переходів були взяті з попередніх калориметричних та оптико-спектральних досліджень [4, 40].

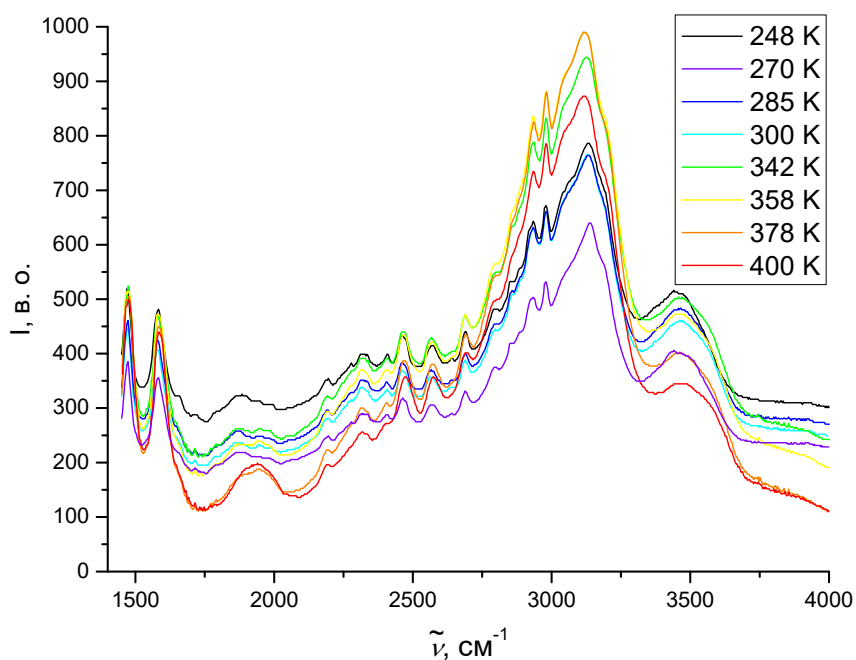


Рис. 4.14. ІЧ спектри поглинання кристалів ІРАССС при різних температурах

Порівняно з вихідним кристалом [39] в ІРАССС виникає широка асиметрична смуга з максимумом при  $3464 \text{ cm}^{-1}$ . Ця смуга пов'язана з внутрішньоіонними переходами іона  $\text{Cu}^{2+}$  [40]. Її положення та інтенсивність істотно залежать від температури. Найпомітніші зміни обох параметрів спостерігаються при охолодженні нижче точки фазового переходу  $T_2 = 293 \text{ K}$ , коли вся смуга зміщується в бік нижчих значень хвильових чисел, а її інтенсивність (сила осцилятора) зменшується. Останній параметр значно знижується також вище від  $T_1 = 358 \text{ K}$ . Така поведінка відображає значні зміни рівня спотворення метал-галогенних октаедрів. Смуга характеризується максимальною інтенсивністю у фазі II, що лежить між  $T_1$  і  $T_2$ . Підвищення інтенсивності пов'язане з частковим зняттям правила відбору за парністю через спотворення МГК. За даними [40] це стосується октаедрів першого типу, які виявилися найбільш тетрагонально спотвореним у фазі II.

Штрих-пунктирні лінії на Рис. 4.15-4.18 та 4.20 показують тенденцію відповідних змін у межах певної фази та використані лише для наглядності. Пунктирними лініями позначені температури ФП. Інші смуги, зазначені в Табл.4. 3, розглядаються як коливальні моди. Їхня інтенсивність та положення зазнають істотних температурних змін внаслідок фазових переходів. Розглянемо детально моди, найбільш чутливі до фазових переходів [8].

Ми врахували, що температурні зміни метал-галогенних полієдрів при фазових переходах були ретельно вивчені на основі аналізу спектрів кристалічного поля [40]. З іншого боку, температурна еволюція коливальних мод скелета ІРА в ІРАСС було обговорена в [39]. Немає підстав очікувати істотної різниці в їхній поведінці в ІРАССС відносно вихідного кристала. За таких обставин детально проаналізуємо температурні зміни смуг, що лежать при вищих частотах (хвильових числах).

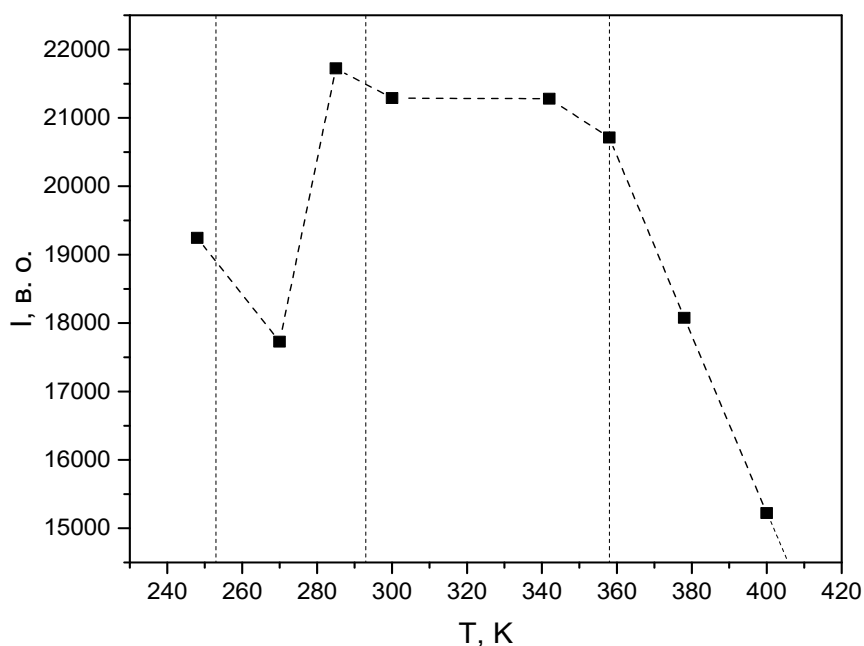


Рис. 4.15. Температурна залежність площі під контуром асиметричної смуги з максимумом при  $3464 \text{ см}^{-1}$ , пропорційної до сили осцилятора

На Рис. 4. 16, 4. 17 представлена температурна еволюція інтенсивності смуг, що спостерігається у кристалі ІРАССС в діапазоні  $1470\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$ . На

Рис. 4.16 наведені дані щодо мод, які відповідають внутрішнім коливанням амонію та метильних груп, які виявились чутливими до ФП. Насамперед, слід згадати аномальну поведінку мод при 1476 та 1576  $\text{см}^{-1}$ , що відповідають симетричним та асиметричним деформаційним коливанням групи  $\text{NH}_3^+$ , відповідно. Вони фактично нечутливі до високотемпературного ФП при  $T_1$ , водночас виявляючи значні зміни при низькотемпературних ФП при  $T_2$  і  $T_3$ . Їхня поведінка корелює з відповідними структурними змінами. ФП при  $T_1$  пов'язаний зі спотворенням аніонної підґратки і відноситься до типу зміщення, тоді як інші перетворення зумовлені впорядкуванням катіонної підґратки [19, 37, 38]. Ось чому ФП при  $T_2$  і  $T_3$  здебільшого впливають на деформаційні коливання групи  $\text{NH}_3^+$ . Необхідно врахувати, що амоній бере участь у формуванні водневих зв'язків, і сітка останніх змінюються при низькотемпературних переходах типу впорядкування. Така різниця менш виражена для коливальних коливань груп  $\text{NH}_3^+$  і  $\text{CH}_3$  (2935 і 3135  $\text{см}^{-1}$ ), хоча фазовий перехід за низької температури супроводжується дуже різкою зміною інтенсивності відповідних мод [8].

На Рис. 4.17 наведена температурна зміна смуг, які спостерігаються в районі 2000-3200  $\text{см}^{-1}$ . Незважаючи на те, що ці моди ідентифікуються як обертони коливань скелета ІРА та різних типів коливань амонію та метильних груп, виявлено, що вони чутливі до ФП. Найрізкіший стрибок інтенсивності спостерігався в околі ФП при  $T_1 = 358 \text{ K}$  для смуги при 2190  $\text{см}^{-1}$ . Це означає, що катіони ІРА залучені у перехід типу зміщення. На рис. 4.17 наведено температурні залежності інтенсивності цієї та інших мод, які також змінюються при низькотемпературних ФП, пов'язаних із упорядкуванням органічних катіонів.

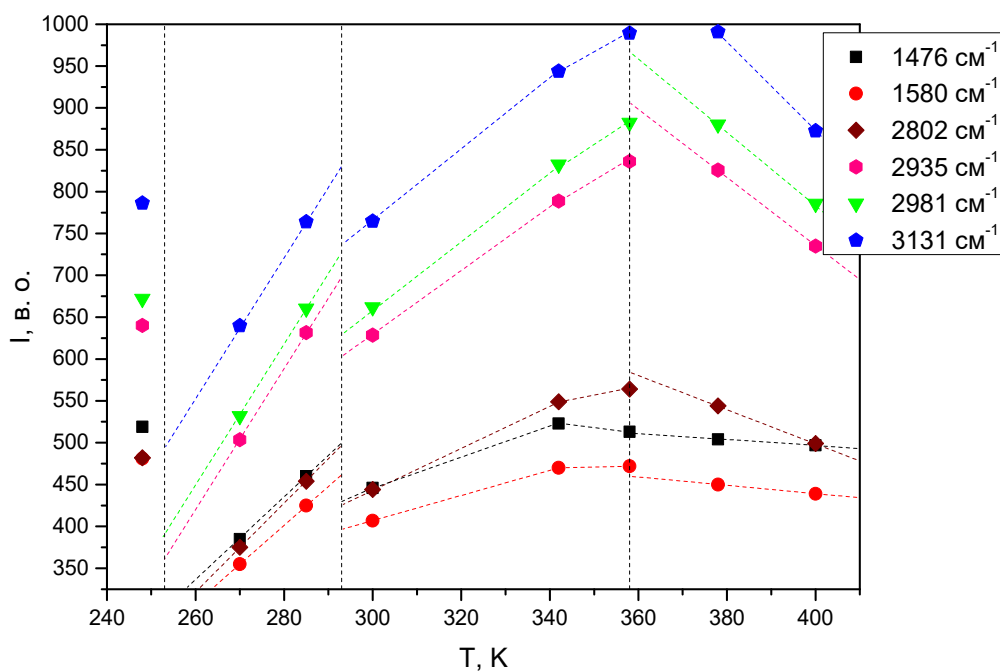


Рис. 4.16. Температурна еволюція інтенсивності ІЧ смуг поглинання кристала ІРАССС в межах  $1380\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  та  $2800\text{-}3140\text{ cm}^{-1}$

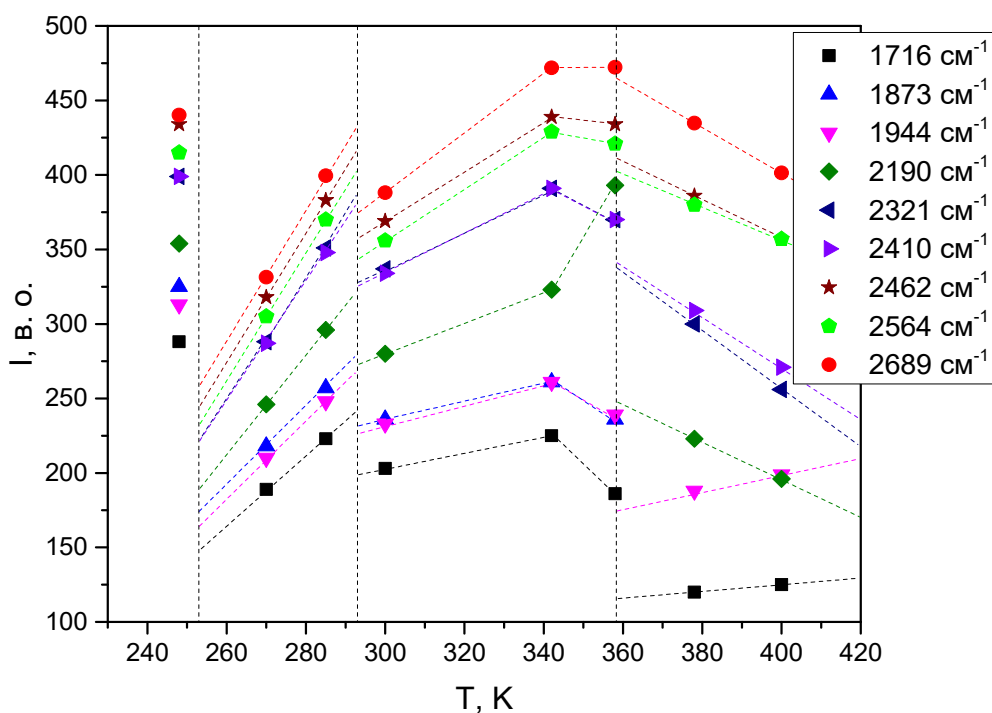


Рис. 4.17. Температурна еволюція інтенсивності ІЧ смуг поглинання кристала ІРАССС в межах  $1715\text{-}2690\text{ cm}^{-1}$

Температурні залежності положення низки смуг, які спостерігалися у діапазоні від 2280 до 2860  $\text{см}^{-1}$  (Рис. 4.18), виявились більш чутливими до впливу ФП. Більшість з них є обертонами різних коливань в органічному комплексі. Зокрема, моди при 2280  $\text{см}^{-1}$  (обертон валентної моди  $\nu_a(\text{CCC})$ ), 2640  $\text{см}^{-1}$  (обертон  $\delta(\text{CH})$ ) та 2857  $\text{см}^{-1}$  (обертон  $\delta(\text{CH}_3)$ ) з'являються лише при охолодженні зразка нижче від температури  $T_1$ . Найбільш виражений прояв високотемпературного ФП при  $T_1$  спостерігався для смуги в діапазоні 1850 - 1970  $\text{см}^{-1}$ , яка є обертоном валентної моди  $\nu_s(\text{CCC})$  при 797  $\text{см}^{-1}$ . Температурна еволюція цієї смуги показана на Рис. 4.19. У фазі I спостерігалась лише одна смуга з максимумом при 1940  $\text{см}^{-1}$ . При  $T_1$  вона розщеплюється і у фазах II і III спостерігаються уже дві смуги при 1869  $\text{см}^{-1}$  і 1944  $\text{см}^{-1}$ .

Виявлене розщеплення добре корелює з даними попередніх досліджень кристала ІРАСС [39]. ІЧ дослідження показали, що асиметрична валентна мода  $\nu_a(\text{CCC})$  та мода  $\delta(\text{CH}_3)$  внутрішніх коливань катіона ІРА спостерігаються в усьому температурному діапазоні, а також демонструють температурні аномалії поблизу температур ФП  $T_1$ ,  $T_2$  і  $T_3$ . Вони відповідають помітним змінам динамічного стану катіона. Інтенсивність цих смуг зменшується зі зниженням температури. Це пов'язано з тим, що у фазі III є два типи катіонів – катіони ІРА-В та ІРА-С. Така поведінка спостерігається також у сегнетоеластоелектричній фазі III в ІРАССС (Рис. 4.16).

Присутність різних катіонів ІРА залежно від конкретної фази приводить до різного ступеня Давидовського розщеплення смуг, пов'язаних з внутрішніми коливаннями цих катіонів. Ця зміна показує, що не тільки моди  $\nu_s(\text{CCC})$ , але й відповідні обертони дуже чутливі до ФП. Як випливає з аналізу температурної еволюції ІЧ спектрів кристалів ІРАССС (Рис. 4.15-4.20), в околі температур  $T_1 = 358 \text{ K}$ ,  $T_2 = 293 \text{ K}$  і  $T_3 = 253 \text{ K}$ , які можна віднести до ФП, спостерігаються аномалії параметрів коливальних мод, насамперед груп ІРА, які відповідають за ці переходи [8, 121].

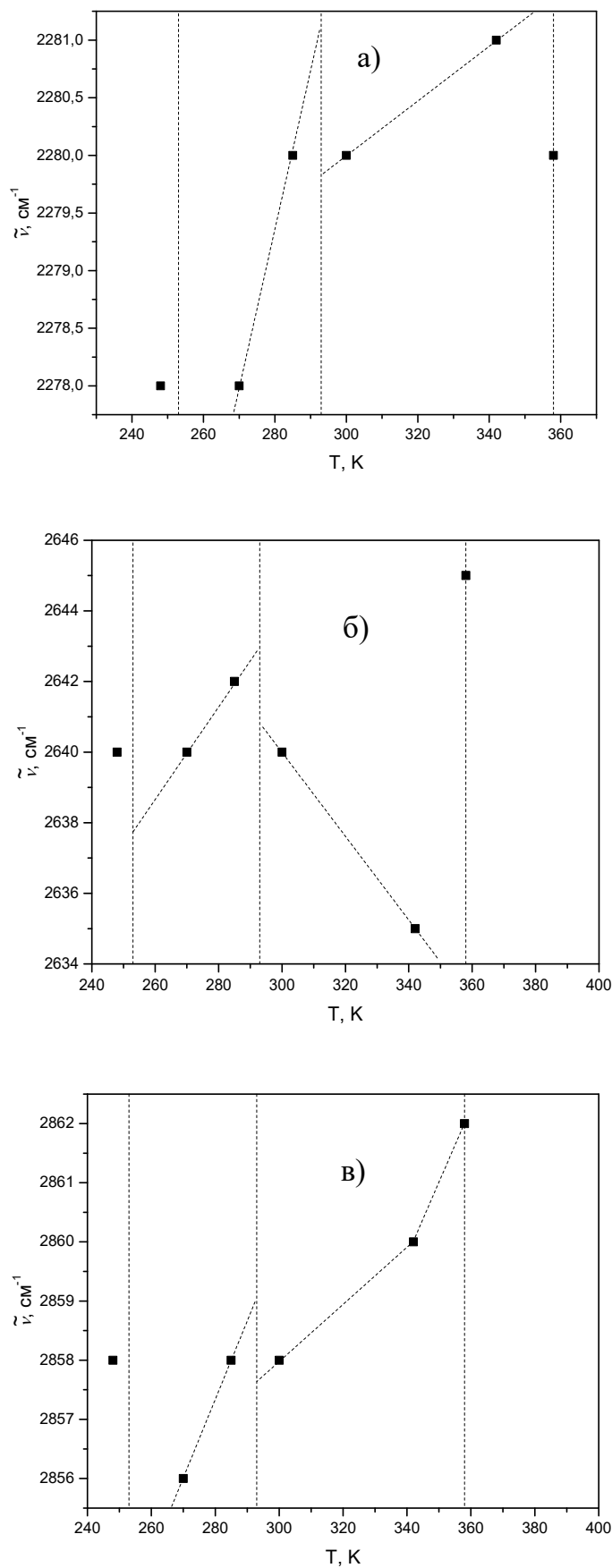


Рис. 4.18. Температурна еволюція положення смуг з максимумами при:  
 а) 2280 см<sup>-1</sup>; б) 2640 см<sup>-1</sup>; в) 2857 см<sup>-1</sup>

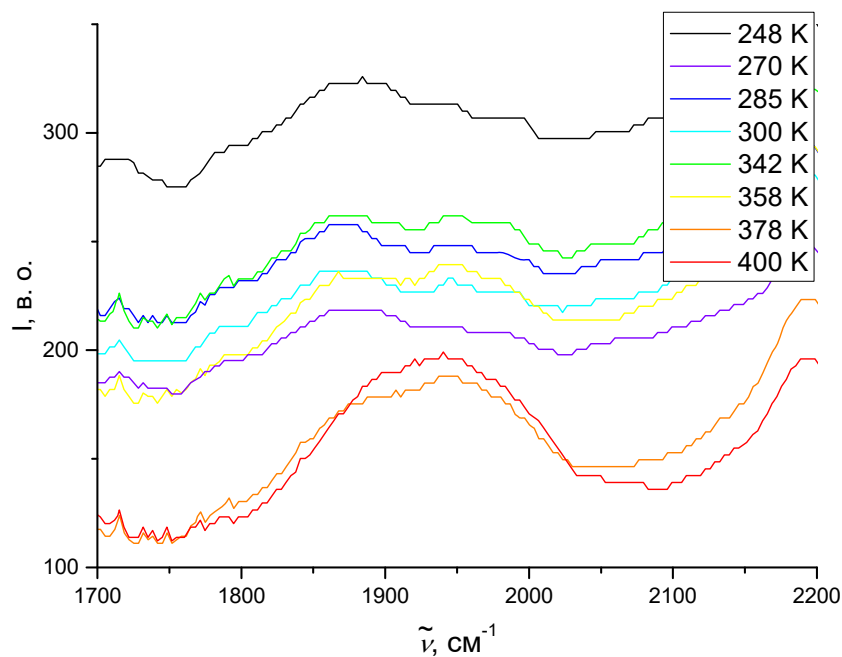


Рис. 4.19. Температурна еволюція ІЧ спектрів поглинання кристала ІРАССС в околі смуги на  $1940\text{ cm}^{-1}$

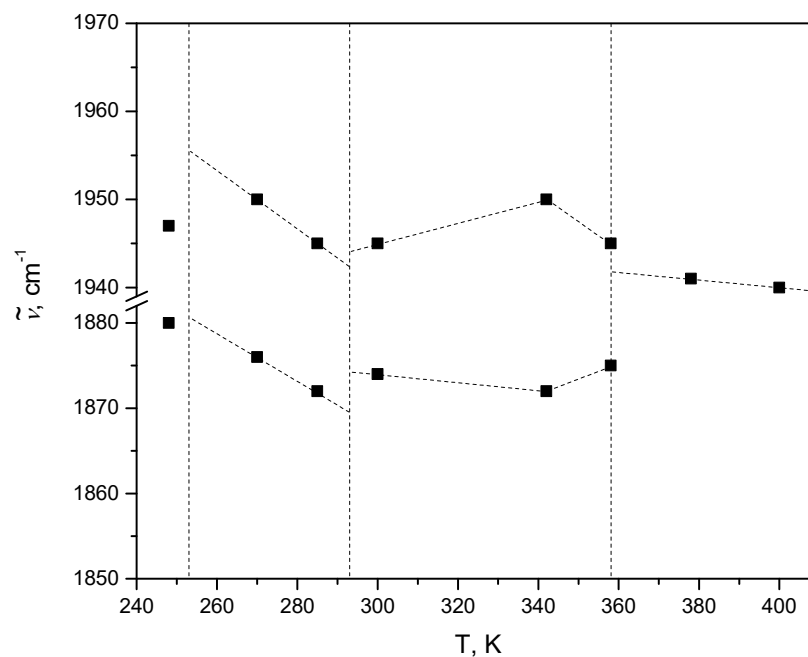


Рис. 4.20. Температурна еволюція коливальної смуги при  $1940\text{ cm}^{-1}$

Ідентифікація коливних мод для досліджуваних кристалів може бути дуже корисною для детального аналізу електрон-фононної взаємодії (ЕФВ), відповідальної за формування краю поглинання. Проведені спектральні



дослідження встановили помітний вплив легування іонами  $\text{Cu}^{2+}$  на ЕФВ і, відповідно, на форму та температурну зміну краю оптичного поглинання кристалів ІРАСС та ІРАССС (низ.) [10]. Для фаз II та III кристалів ІРАСС і ІРАССС низькоенергетичні «хвости» смуг крайового поглинання описуються емпіричним правилом Урбаха (1.8). Значення ефективної енергії  $\hbar\omega_0$  фононів, які беруть участь у формуванні краю поглинання, були розраховані для різних фаз обох кристалів [10] з використанням співвідношення для параметра  $\sigma(T)$  [55]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2k_B T}{\hbar\omega_0} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}, \quad (4.1)$$

де  $\sigma_0$  – безрозмірна константа, пов'язана з константою електрон- (екситон-) фононної взаємодії  $g$ ;  $\hbar\omega_0$  – ефективна енергія фононів, що взаємодіють з фотонами.

Параметр  $\sigma(T)$  при цьому визначався з тангенса кута нахилу залежностей  $\ln\alpha(E)$  для різних температур, які відповідно до емпіричного правила Урбаха були прямолінійними.

Було б доцільно порівняти значення ефективної енергії  $\hbar\omega_0$  з енергіями певних коливних мод, отриманими за допомогою коливної спектроскопії. На жаль, набір відповідних даних був неповним до початку наших досліджень.

Реальні фонони, які переважно беруть участь у формуванні краю поглинання, можуть бути визначені лише після аналізу ІЧ спектрів та спектрів КРС як вихідних кристалів, так і кристалів, легованих міддю [9]. Встановлено, що ці ефективні значення фононів, які беруть участь у ЕФВ (Табл. 4. 4), дуже близькі до енергій (хвильових чисел) реальних внутрішніх коливань метал-галогенних октаедрів та скелетних коливань катіона ІРА.

Таблиця 4.4 Кореляція між коливними модами та ефективними енергіями фононів, які беруть участь у формуванні краю поглинання, розрахована на основі аналізу правила Урбаха [10] (ефективні енергії представлені в  $\text{см}^{-1}$  для зручності; позначення інтенсивності смуг ідентичні до Табл. 4.2)

Кристал (тип краю поглинання) поляризація	$T, \text{K}$	$\tilde{\nu}_0,$ $\text{см}^{-1}$	ІРАСС ІЧ	ІРАСС КРС	ІРАССС (низ.) ІЧ	ІРАССС (низ.) КРС	Коливні моди
ІРАСС (фундамен- тальний) $E  a$	255-294	485	460 m	461			$\delta(\text{CCN})$
	294-353	155		136 sh			$\nu_2 \text{ Cd-Cl}$
ІРАССС (низ.) (фундамен- тальний) $E  a$	255-293	157			149 vs	139 sh 173 vw	$\nu_2 \text{ Cd-Cl}$ $\nu_2 \text{ Cu-Cl}$
ІРАССС (низ.) (фундамен- тальний) $E  c$	255-293	335			325 vw		$\nu_3 \text{ Cu-Cl}$
	293-355	75			76		Граткові C-C-N
ІРАССС (низ.) (ПЗ) $E  a$	255-295	267			247 m	249 s	$\nu_1 \text{ Cu-Cl}$
	293-355	338			325 vw		$\nu_3 \text{ Cu-Cl}$

Встановлено, що низькоенергетичний «хвіст» смуги ПЗ у фазах II та III ІРАССС формується за участю внутрішніх коливань мідно-галогенного поліедра. Це виглядає природно, оскільки процес перенесення заряду відбувається саме в межах цього комплексу. Край власного поглинання для ІРАССС формується за участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу в СЕЕ фазі III та коливань катіона ІРА у фазі II ( $E||c$ ). З іншого боку, коливання скелета органічної групи (C–C–N) найбільше залучені у формування краю поглинання у фазі III, тоді як внутрішні коливання метал-галогенного комплексу беруть участь у цьому процесі у фазі II кристала

IPASS. У цьому аналізі ми припустили, що енергії згаданих мод практично не залежать від температури, що підтверджується дослідженнями температурної еволюції ІЧ спектрів IPASS [39] та IPASSC [9].

#### **Висновки до розділу 4**

1. Методом АСМ підтверджено, що кристали IPASS характеризуються сегнетоеластоелектричною доменною структурою, подібною до відповідної у тому ж кристалі, легovanому міддю (IPASSC). Водночас, виявлена істотна відмінність між двома кристалами. В IPASSC на регулярну картину паралельних смуг із середньою товщиною порядку 4 мкм накладалася система доменів у вигляді вужчих смуг (порядку 1 мкм). Стінки цих менших доменів розвернуті по відношенню до стінок більших доменів на кут, дещо менший за  $100^\circ$ . Дослідження, проведені на різних зразках кристалів IPASS, засвідчили, що їм притаманний тільки один тип доменів. Це означає, що легування міддю приводить до істотної зміни параметрів СЕЕ доменної структури.

2. Вода, яка конденсується з атмосфери на поверхні кристала IPASS, також викликає специфічне травлення зразка з різною швидкістю для сусідніх доменів. Швидкість цього процесу залежить від знака відповідного п'єзоелектричного коефіцієнта або знака поляризації, викликані механічним зсувним напруженням, яке виникає в процесі сколювання зразка.

3. Морфологія поверхні кристалів IPASS, що зберігаються протягом тривалого часу (від одного до дванадцяти місяців) на відкритому повітрі, зазнає значних змін порівняно зі свіжосколотими зразками. Зокрема, на першому етапі спостерігається ріст нанокристалів, які перетворюються у мікрокристали на наступних стадіях старіння зразка. Така поведінка пов'язана з певною гігроскопічністю IPASS. При достатньо високій вологості навколишнього середовища вода, яка конденсується на поверхні об'ємного зразка, викликає почергові процеси розчинення монокристала та росту на його поверхні нано- або мікрокристалів, які мають габітус, схожий на габітус

вихідного монокристала. Інший тип елементів, які ростуть на поверхні монокристала – це нано- або мікростержні. За якісними даними ЕДС аналізу вони містять кисень, що може бути пов'язано з утворенням кристалогідрату.

4. На основі дослідження коливних спектрів показано, що структура кристала ІРАССС близька до структури вихідного кристала ІРАСС. В обох випадках аніонний комплекс має однакову симетрію і складається з трьох метал-галогенних октаедрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів. Іон  $\text{Cu}^{2+}$  у кристалі ІРАССС статистично заміщує іон  $\text{Cd}^{2+}$ .

5. У спектрі поглинання ІРАССС виявлено широку асиметричну смугу з максимумом при  $3464 \text{ см}^{-1}$ , яка не спостерігалася у вихідному кристалі. Вона пов'язана з внутрішньоіонним переходом в іоні  $\text{Cu}^{2+}$ . Температурна еволюція її інтенсивності та положення відображає зміну ступеня спотворення метал-галогенних поліедрів та корелює з висновками, зробленими раніше на основі аналізу спектрів кристалічного поля.

6. Збільшення концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  у кристалах ІРАССС приводить до злиття смуг в ІЧ спектрах, які відповідають коливанням скелета катіонів ІРА через їхню взаємодію зі складними аніонами-октаедрами двох типів –  $\text{CdCl}_6$  та  $\text{CuCl}_6$ . Водночас легованим кристалам з вищою концентрацією  $\text{Cu}^{2+}$  притаманні дуже широкі смуги поглинання в області вище  $9000 \text{ см}^{-1}$ , які відносяться до внутрішніх електронних переходів в іоні  $\text{Cu}^{2+}$ . З іншого боку, в спектрах КРС легованих кристалів виникає слабка смуга при  $181 \text{ см}^{-1}$ , яка є найчіткіше вираженою у зразках з вищою концентрацією  $\text{Cu}^{2+}$ . Ця смуга відповідає внутрішнім валентним коливанням типу  $\nu_2(\text{Cu} - \text{Cl})$  в октаедрі.

7. У діапазоні хвильових чисел  $100\text{-}600 \text{ см}^{-1}$  кристал ІРАССС характеризується появою трьох додаткових коливних мод, які не спостерігалися у вихідному кристалі. Вони відповідають коливаннями октаедра  $\nu_2(\text{Cu}-\text{Cl})$  та  $\nu_3(\text{Cu}-\text{Cl})$ . Третя смуга при  $381 \text{ см}^{-1}$  є результатом Давидовського розщеплення моди  $\nu_s(\text{CCC})$ , і спричинена взаємодією катіона ІРА з поліедрами з  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cd}^{2+}$  відповідно.

8. Детальний аналіз частот та інтенсивності коливних мод при різних температурах підтвердив наявність переходів при  $T_1 = 358$  К,  $T_2 = 293$  К і  $T_3 = 253$  К в кристалах ІРАССС. Зокрема, високотемпературний ФП типу зміщення при  $T_1$  чітко проявляється в ІЧ спектрах поглинання виникненням додаткових мод, які відповідають внутрішнім коливанням катіонів та їхнім обертонам. При низькотемпературних фазових переходах суттєво змінюються параметри коливних мод органічних комплексів, що відображає їхнє впорядкування.

9. Для усіх досліджених кристалів ІРАСС та ІРАССС та геометрій експерименту спостерігалось значне розщеплення коливних мод у спектрах КРС, що відповідають коливанням скелета катіона ІРА та асиметричним валентним коливанням метильних груп. Цей випадок відповідає Давидовському розщепленню, пов'язаному з наявністю різного числа різних катіонів ІРА. Фази II та III (сегнетоеластоелектрична) характеризуються чотирма різними катіонами ІРА. Беручи до уваги дуже подібний характер та ступінь згаданого розщеплення, доцільно стверджувати, що кристали, леговані міддю, характеризуються тим самим механізмом фазових переходів між фазами I, II та III, що і вихідний кристал ІРАСС.

10. Проведений аналіз молекулярних спектрів як вихідних кристалів ІРАСС, так і кристалів, легованих міддю, дозволив однозначно ідентифікувати реальні фонони, переважно залучені у формування краю поглинання. Встановлено, що ефективні значення енергій фононів, які беруть участь в ЕФВ, дуже близькі до енергій внутрішніх коливань метал-галогенних октаедрів та скелетних коливань катіона ІРА.

## **РОЗДІЛ 5. ПРОЯВ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ В ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ МОНОКРИСТАЛІВ, НАНО- І МІКРОКРИСТАЛІВ З КОМПЛЕКСАМИ ІОНІВ МІДІ**

Оптична спектроскопія є доволі зручним інструментом при пошуку нових кристалічних фероїків за умови, що у їхній структурі є хромофорні групи. Саме така ситуація спостерігається у кристалах з іонами міді, які називають стереохімічно рухливими через велику різноманітність варіантів відповідних комплексів, які вони можуть формувати у різних хімічних сполуках. З іншого боку, саме присутність комплексів іонів перехідних металів зумовлює можливість феро- чи антиферомагнітного впорядкування у таких структурах, що є важливою передумовою для пошуку потенційних магнітних мультифероїків.

### **5.1. Вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на температурну еволюцію краю оптичного поглинання і електрон-фононну взаємодію у кристалах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$**

Дослідження абсорбційних спектрів кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  є особливо актуальним для вивчення змін хромофорної групи при сегнетоеластоелектричному фазовому переході. Аналіз спектра поглинання, наведеного на рис. 5.1, дає важливу інформацію про можливі електронні переходи. Цей спектр містить широкую асиметричну смугу в області від 1,2 до 2 еВ, яку можна розглядати як суму елементарних контурів, що відповідають внутрішньоіонним переходам електронів між рівнями іонів міді, розщепленими в кристалічному полі лігандів. Вище від 3,4 еВ знаходиться оптичний край поглинання.

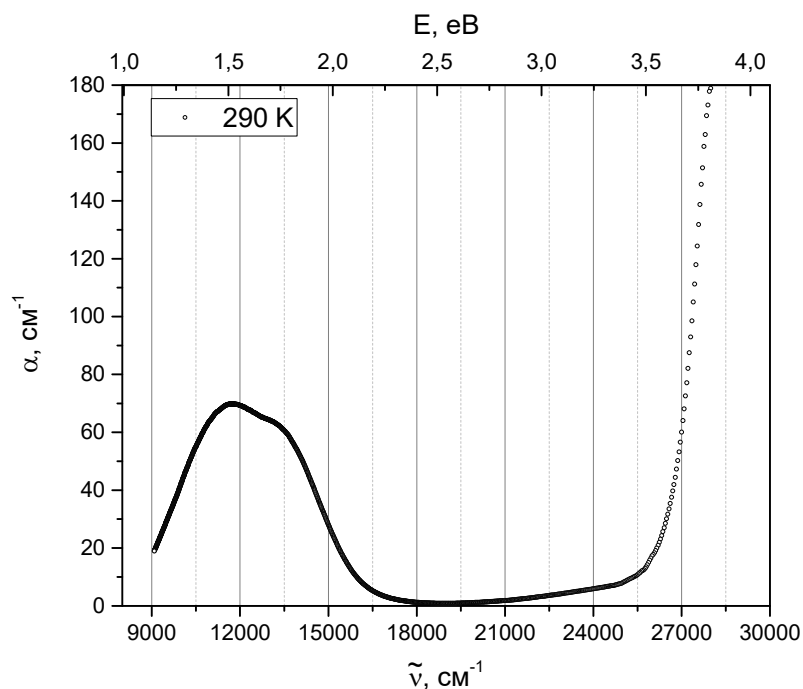


Рис. 5.1. Поляризований спектр поглинання ( $E \parallel x$ ) кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Розглянемо спочатку температурну еволюцію спектрів кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в області краю поглинання в діапазоні  $15 \div 300$  К (Рис. 5.2). Край поглинання, який доцільно пов'язати зі смугою перенесення заряду метал-ліганд [28], істотно зміщується зі зміною температури. Слід зазначити, що фундаментальний край поглинання, який відповідає електронним переходам між валентною зоною і зоною провідності, зазвичай спостерігається у сполуках родини  $\text{A}_2\text{MeX}_4$  з алкіламонієвими катіонами (де Me – метал, а X – галоген) при значно вищих енергіях [4, 21, 58, 123, 124]. У випадку досліджуваного кристала з комплексом  $\text{Cu}^{2+}$  край фундаментального поглинання дуже важко відокремити від високоінтенсивної смуги перенесення заряду, яка лежить при нижчих енергіях.

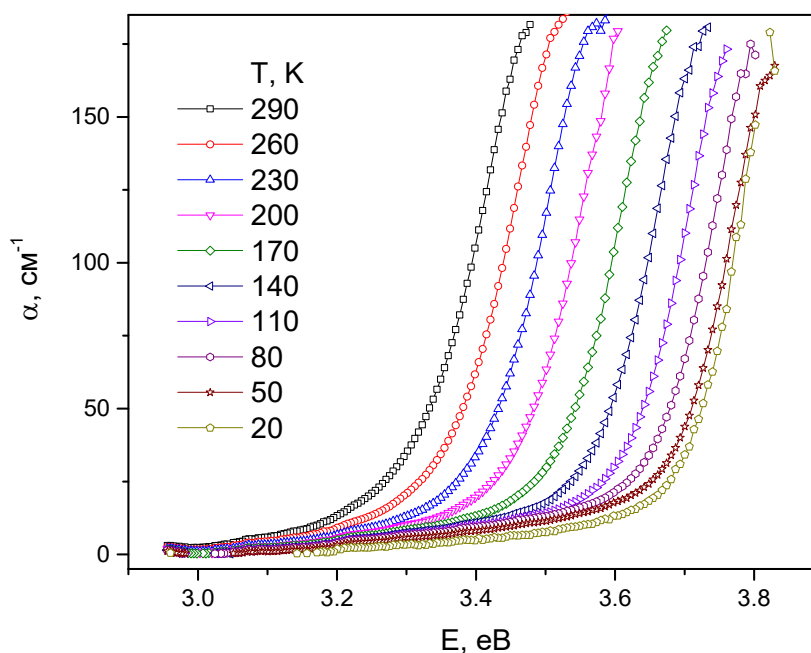


Рис. 5.2. Температурна еволюція низькоенергетичного «хвоста» оптичного краю поглинання кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , отримана в поляризованому світлі

Як було показано раніше [21, 125], температурна еволюція низькоенергетичного «хвоста» оптичного краю поглинання в сполуках типу  $\text{A}_2\text{MeX}_4$  з алкіламонієвими катіонами, в тім числі, пов'язаного зі смугою перенесення заряду, відповідає емпіричному правилу Урбаха (1.8) [124].

Очевидно, що для сполук типу  $\text{A}_2\text{MeX}_4$  цей експоненціальний хвіст формується в результаті електрон- або екситон-фононої взаємодії, що підтверджується багатьма науковцями. У цьому випадку параметр  $\sigma(T)$  можна представити співвідношенням (4.1).

Деякі характерні особливості ЕФВ у сполуках типу  $\text{A}_2\text{MeX}_4$  з алкіламонієвими катіонами були встановлені в [124]. Зокрема, було показано, що сила ЕФВ, яка обернено пропорційна до параметра  $\sigma_0$ , істотно залежить від природи краю. Невелике значення цього параметра в сполуках з Н-зв'язками було пов'язано з наявністю смуги поглинання локалізованих екситонів, що формується за участю алкіламонієвих груп. У цьому випадку



маємо справу з порівняно сильною екситон-фононою взаємодією, яка досить добре описується моделлю автолокалізованого екситона [58]. З іншого боку, коли низькоенергетичний хвіст утворюється переходами перенесення заряду  $Cl3p \rightarrow Me3d$ , сила ЕФВ виявилася значно нижчою.

Аналіз отриманих спектрів свідчить, що у вихідній фазі та низькотемпературному діапазоні ( $T < 100$  К) СЕЕ фази низькоенергетичний «хвіст» дуже інтенсивної смуги перенесення заряду формується в результаті ЕФВ і відповідає емпіричному правилу Урбаха (1.8). Дійсно, було встановлено, що залежності  $\ln \alpha = f(E)$  для різних температур у діапазоні температур  $T > 200,5$  К (Рис. 5.3 а) мають прямолінійний характер, окрім цього, ці прямі перетинають в одній точці з координатами  $E_0$ ,  $\alpha_0$  (див. Табл. 5.1). Подібна ситуація спостерігалася при температурах, нижчих за 100 К (Рис. 5.3 в). Водночас правило Урбаха не виконується в температурному діапазоні  $T = 100 \div 200,5$  К, оскільки прямі лінії не перетинаються в одній точці (Рис. 5.3 б) [15].

Невиконання правила Урбаха при охолодженні, в діапазоні, що лежить трохи нижче від температури фазового переходу, можна пояснити внеском сегнетоеластоелектричної доменної структури.

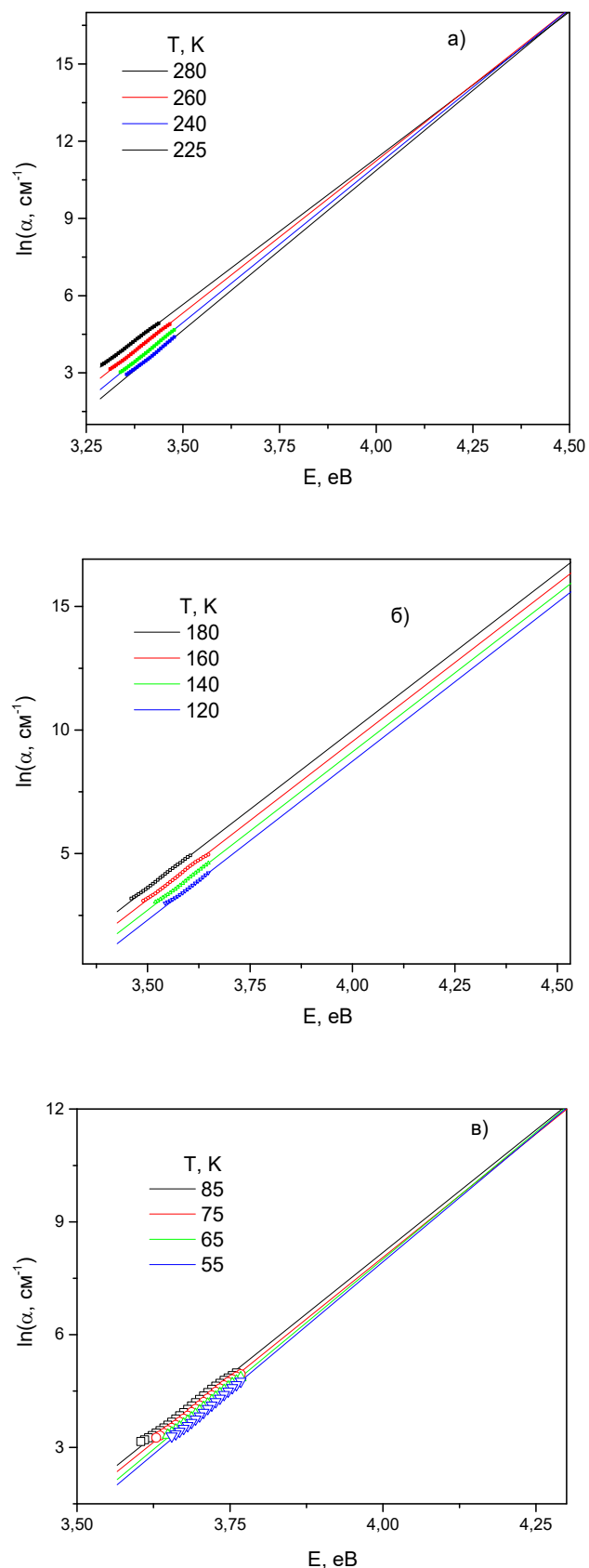


Рис. 5.3. Залежності  $\ln\alpha$  від енергії фотонів поблизу краю поглинання кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  для різних температур: а) в межах вихідної фази,  $T > 200,5 \text{ K}$ , б) в межах 100-200,5 K і в) при  $T < 100 \text{ K}$

Відомо, що розміри доменів у фероїках можуть істотно змінюватись по мірі віддалення від точки Кюрі. Зважаючи на те, що у близьких за хімічним складом кристалах ІРАСС розміри доменів є порядку 1 мкм, а також те, що такі домени відрізняються між собою показником заломлення, вони можуть істотно розсіювати світло, особливо в околі фазового переходу [4]. По мірі віддалення від температури  $T_c$  розміри доменів змінюються (як правило, зростають) і внесок у розсіяння світла зменшується. Цей висновок добре співвідноситься з виконанням правила Урбаха, нижче 100 К, коли домени більше не розсіюють світло. Подібний ефект проявлявся у сегнетоелектриках  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (DMAAIS) і супроводжувався істотним впливом на спектри поглинання [7]. В околі точки Кюрі спостерігалася так звана мультиплікація сегнетоелектричних доменів. Якщо при цьому розміри доменів співмірні з довжиною хвилі світла, істотно зростає розсіяння світла. При віддаленні від температури  $T_c$  розміри сегнетоелектричних доменів зростали і вони переставали розсіювати світло [7].

Явище розсіювання світла на доменах у досліджуваному кристалі підтверджується температурними залежностями коефіцієнта поглинання, виміряним при різних сталих значеннях довжини хвилі (рис. 5.4). У випадку, коли  $\alpha|_{\lambda=\text{const}}$  визначали в області низькоенергетичного «хвоста» краю поглинання ( $E = 3,4$  еВ або  $\lambda = 365$  нм), його значення істотно зменшується у всьому діапазоні досліджень через блакитне зміщення краю поглинання при охолодженні (Рис. 5.4 а). Ця залежність також відображає СЕЕ фазовий перехід зміною нахилу у точці  $T_c$  [15].

З іншого боку, температурні залежності коефіцієнта поглинання, виміряні у межах вікна прозорості ( $\lambda = 425$  нм), виявляють протилежну поведінку – значення  $\alpha|_{\lambda=\text{const}}$  починають зростати при охолодженні зразка нижче точки фазового переходу, що відображає помітне розсіювання світла доменами (Рис. 5.4 б). Тільки в низькотемпературній частині СЕЕ фази ці параметри не залежать від температури. Це свідчить про те, що розміри

доменів в цій області залишаються стабільними [15]. Завдяки цьому стає можливим адекватний аналіз параметрів краю поглинання у цьому температурному діапазоні.

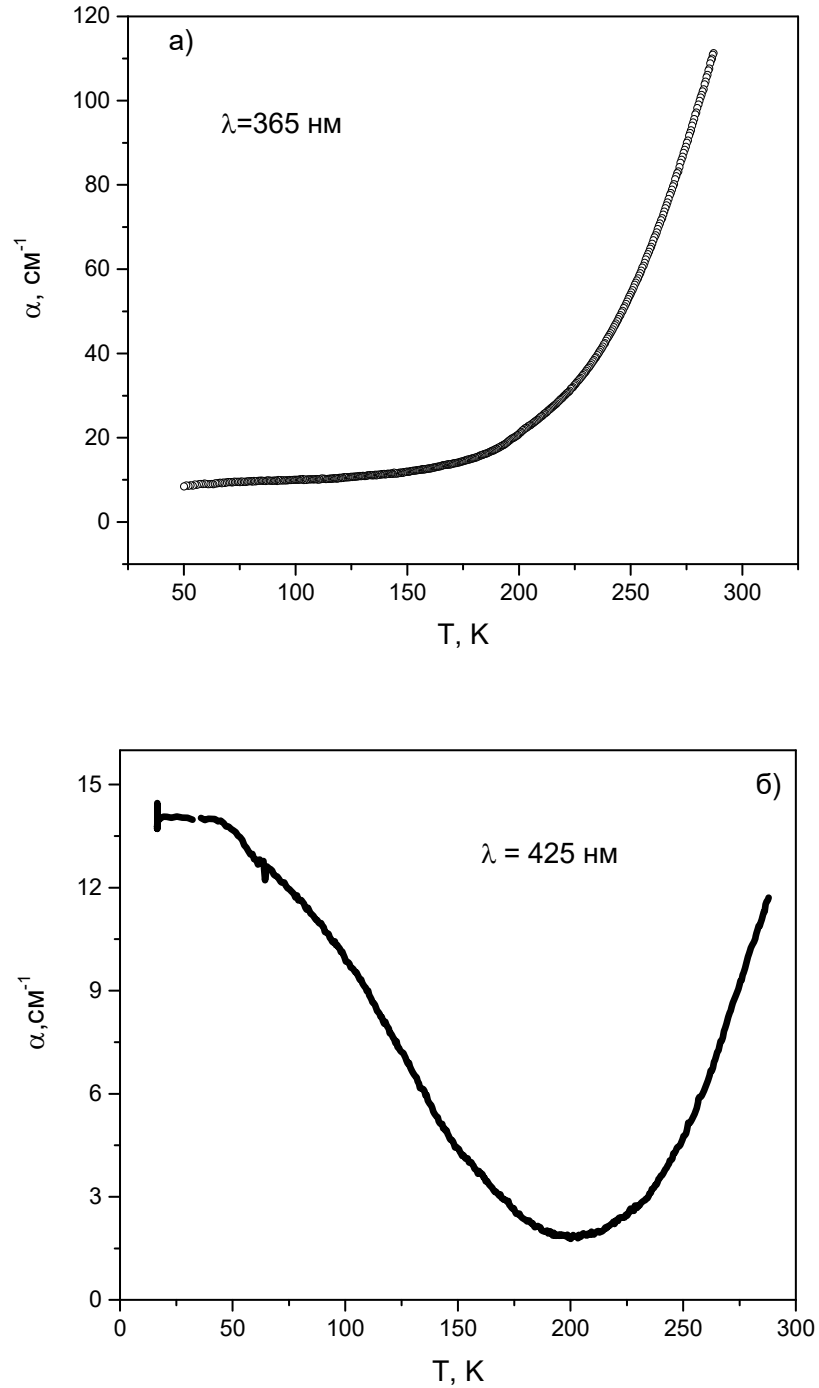


Рис. 5.4. Температурна залежність коефіцієнта поглинання при сталій довжині хвилі:  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (а),  $\lambda = 425 \text{ nm}$  (б)

Тангенс кута нахилу лінійних залежностей  $\ln \alpha(E)$ , наведених на Рис. 5.3, визначає параметр  $\sigma$  для певної температури:

$$\sigma(T) = \frac{\Delta(\ln \alpha)}{\Delta(\hbar\omega)} k_B T \quad (5.1)$$

Температурна залежність цього параметра, а також температурна ізоабсорбційна залежність енергії  $E'$ , що відповідає сталому значенню  $\alpha$  (Рис. 5.5), виявляють аномалію в точці фазового переходу. Параметр  $E'$  опосередковано відображає енергетичне положення краю поглинання. Аномальна поведінка  $\sigma$  і  $E'$  при  $T_c = 200,5$  К підтверджує існування фазового переходу при цій температурі. Аномалії мають неперервний характер, що відображає другий рід переходу [15].

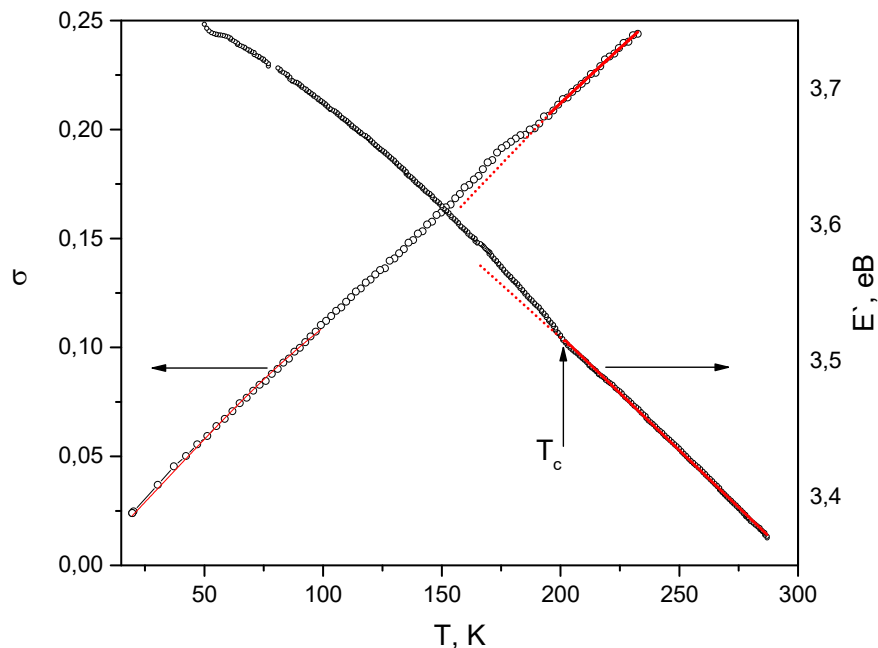


Рис. 5.5. Температурна залежність параметра  $\sigma$  (ліва шкала) та енергії  $E'$ , що відповідає сталому значенню коефіцієнта поглинання:  $\alpha = 80 \text{ cm}^{-1}$  (права шкала)

Ефективні енергії фононів  $\hbar\omega_0$  та константи  $\sigma_0$  були визначені на основі рівняння (4.1) (Табл. 5.1) з використанням апроксимації залежності  $\sigma(T)$

(Рис. 5.5). Розраховані значення енергії  $\hbar\omega_0$ , як правило, подаються в  $\text{см}^{-1}$ , що передбачає можливість їхнього порівняння з хвильовими числами реальних фононів, які можна отримати за допомогою молекулярної спектроскопії.

Таблиця 5.1. Параметри правила Урбаха для кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$

Температурна область	$\alpha_0$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$E_0$ (eV)	$\hbar\omega_0$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$\sigma_0$
$T > 200,5$ К	$7,3 \times 10^6$	4,43	812	0,623
$T < 100$ К	$1,6 \times 10^5$	4,36	242	0,202

Порівняно великі значення  $\sigma_0$  свідчать про меншу силу ЕФВ порівняно з тими значеннями, які зазвичай спостерігаються для випадку смуги локалізованих екситонів [40, 126]. Цей факт підтверджує висновок, зроблений у роботі [40] щодо порівняно слабкого розмиття крайової смуги перенесення заряду. Розрахована ефективна енергія (хвильове число) фононів (Табл. 5.1), які беруть участь у формуванні краю поглинання у СЕЕ фазі, точно збігається з енергією деформаційного коливання  $\delta(\text{Cl}(\text{II})\text{-Cu-OH}_2)$  всередині метал-галоген-гідратного комплексу ( $242 \text{ см}^{-1}$ ), яке спостерігається в молекулярних спектрах кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  [127]. Це виглядає природно, оскільки смуга перенесення заряду зумовлена електронними переходами між центральним іоном та лігандом.

Складніша ситуація була виявлена у вихідній фазі. Ефективне значення  $812 \text{ см}^{-1}$  за порядком величини близьке до відповідних значень для коливань кристалізаційної води, що спостерігалися при  $693$  та  $778 \text{ см}^{-1}$  у спектрах кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  [127] і  $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  [128]. Тому доцільно припустити, що у високотемпературній фазі декілька фононів беруть участь у

формуванні низькоенергетичної частини краю смуги перенесення заряду [129].

## 5.2. Аналіз температурної еволюції структури хромофорних груп у кристалах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ на основі теорії кристалічного поля та моделі DFT

Температурні залежності спектрів поглинання кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , отриманих при охолодженні в поляризованому світлі, наведені на Рис. 5.6. Спектри відображають відповідні зміни кристалічної структури, насамперед, пов'язані з метал-хлорид-гідратним комплексом. Як уже зазначалося, широка складна асиметрична смуга поглинання, яка спостерігається в діапазоні 600-1000 нм, відповідає внутрішнім електронним переходам іона  $\text{Cu}^{2+}$ . Ці залежності характеризуються значним зростанням сумарної інтенсивності смуг поглинання поблизу температури СЕЕ фазового переходу. Як було показано у попередньому параграфі, така поведінка пов'язана з розсіянням світла на сегнетоеластоелектричних доменах. Таке пояснення виглядає цілком адекватним, якщо врахувати, що виражений ефект розсіювання світла в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  спостерігається лише для світла, що поширюється вздовж осі  $z$  (поляризація  $E \parallel x$ ). На основі симетрійних міркувань  $[110]$  можна припустити, що СЕЕ домени з різною орієнтацією еліпса оптичної індикатриси повинні проявлятися саме на  $z$ -зрізі кристалів. Крім цього, оптичні дослідження, проведені за допомогою поляризаційного мікроскопа, показали, що в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  саме в напрямі  $[001]$  вдалося спостерігати атипову доменоподібну структуру внаслідок прикладення нерівномірного механічного напруження [130].

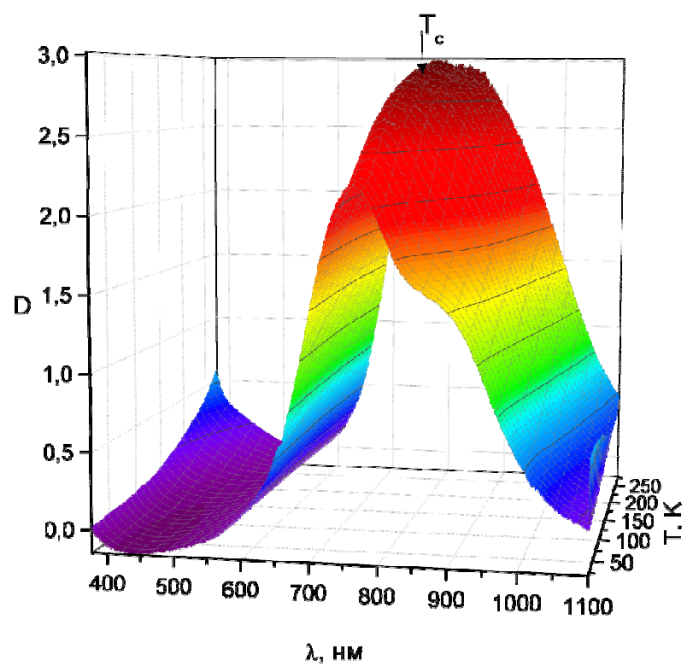


Рис. 5.6. Температурні залежності спектрів поглинання кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  для поляризованого світла ( $E \parallel x$ ), отримані при охолодженні

Незалежні докази існування СЕЕ доменів у низькотемпературній фазі наведені в роботі [20]. Як уже зазначалося в п.1.1.1, перемикання доменів у цьому кристалі можна реалізувати шляхом одночасного прикладання сильного електричного поля вздовж осі четвертого порядку та механічного напруження в площині (001) [110]. У методі з використанням вільних резонансних коливань прикладання такого напруження було неможливим. Тому автори публікації [20] досягли монодомінізації шляхом прикладання електричного поля напруженістю 500 В/мм і деформації зразка, зумовленої градієнтом температури при швидкому охолодженні зразка до температури рідкого азоту (10 К/хв). Такий підхід дозволив дослідити п'єзоелектричний ефект у СЕЕ фазі і, зокрема, температурну залежність п'єзоелектричного коефіцієнта  $h$ , який є макроскопічним параметром порядку в цій фазі [20].

Аналіз температурної еволюції спектрів поглинання, які відповідають внутрішньоіонним переходам іона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , у температурному діапазоні від 15 до 290 К, дав змогу прослідкувати зміни



хромофорної групи при сегнетоеластоелектричному ФП [131]. На Рис. 5.7 представлені поляризовані спектри поглинання кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , апроксимовані гаусіанами. Виявлені смуги відповідають дозволеним та забороненим переходам електронів із основного у збуджені стани  $3d^9$  - конфігурації іона  $\text{Cu}^{2+}$  (Рис. 5.8, а). Правило відбору за парністю частково знімається через електрон-фононну взаємодію та перекривання електронних орбіталей металу та лігандів через істотне спотворення аніонного комплексу. Смуги поглинання доцільно проаналізувати в рамках теорії кристалічного поля, що передбачає врахування симетрії різних комплексів такого йона [42, 132]. Вибір молекулярних осей у комплексі міді є простим, оскільки він має форму октаедра, стиснутого вздовж напрямку  $z$ , який збігається з хімічними зв'язками  $\text{Cu-O}$  (Рис. 5.8 б)) [133]. Цей висновок корелює з даними рентгеноструктурного дослідження [134], що дає такі значення відстаней мідь-ліганд:

$\text{Cu-Cl (1): } 2,971 \text{ \AA (2 зв'язки);}$

$\text{Cu-Cl (2): } 2,271 \text{ \AA (2);}$

$\text{Cu-O : } 1,954 \text{ \AA (2).}$

Висновок про сплющену октаедричну форму аніонного комплексу, зроблений на основі аналізу експериментальних абсорбційних спектрів, досить добре корелює з даними комп'ютерного моделювання, проведеного з використанням методів [16], описаних в п.2.10. На Рис. 5.8 б) показано оптимізовану структуру аніонного комплексу, а параметри ґратки та положення атомів для основного стану структури  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  у просторовій групі  $P4_2/mnm$  підсумовані у Табл. 5.2.

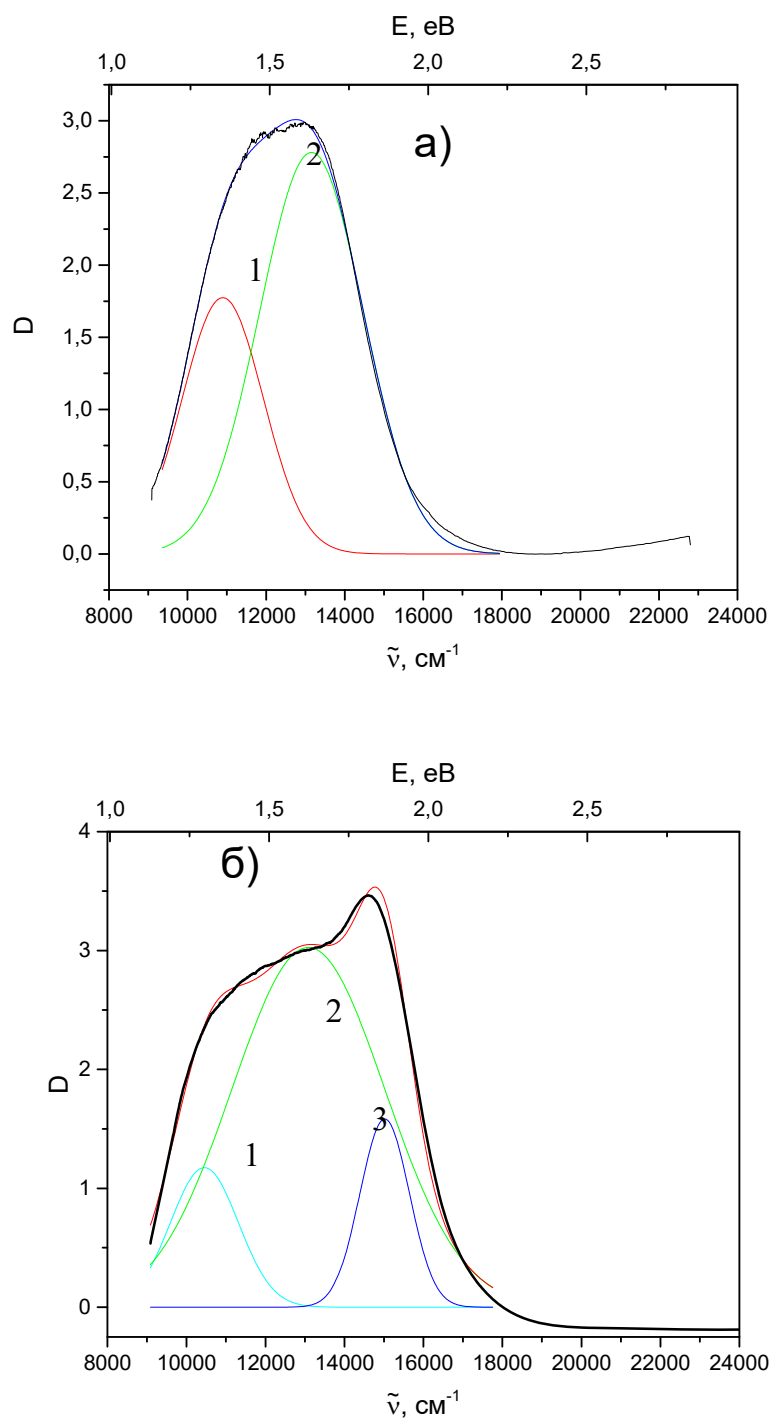


Рис. 5.7. Апроксимація комплексної смуг поглинання гаусіанами для різних напрямів поляризації світла:  $E \parallel x$  (а) і  $E \parallel z$  (б)

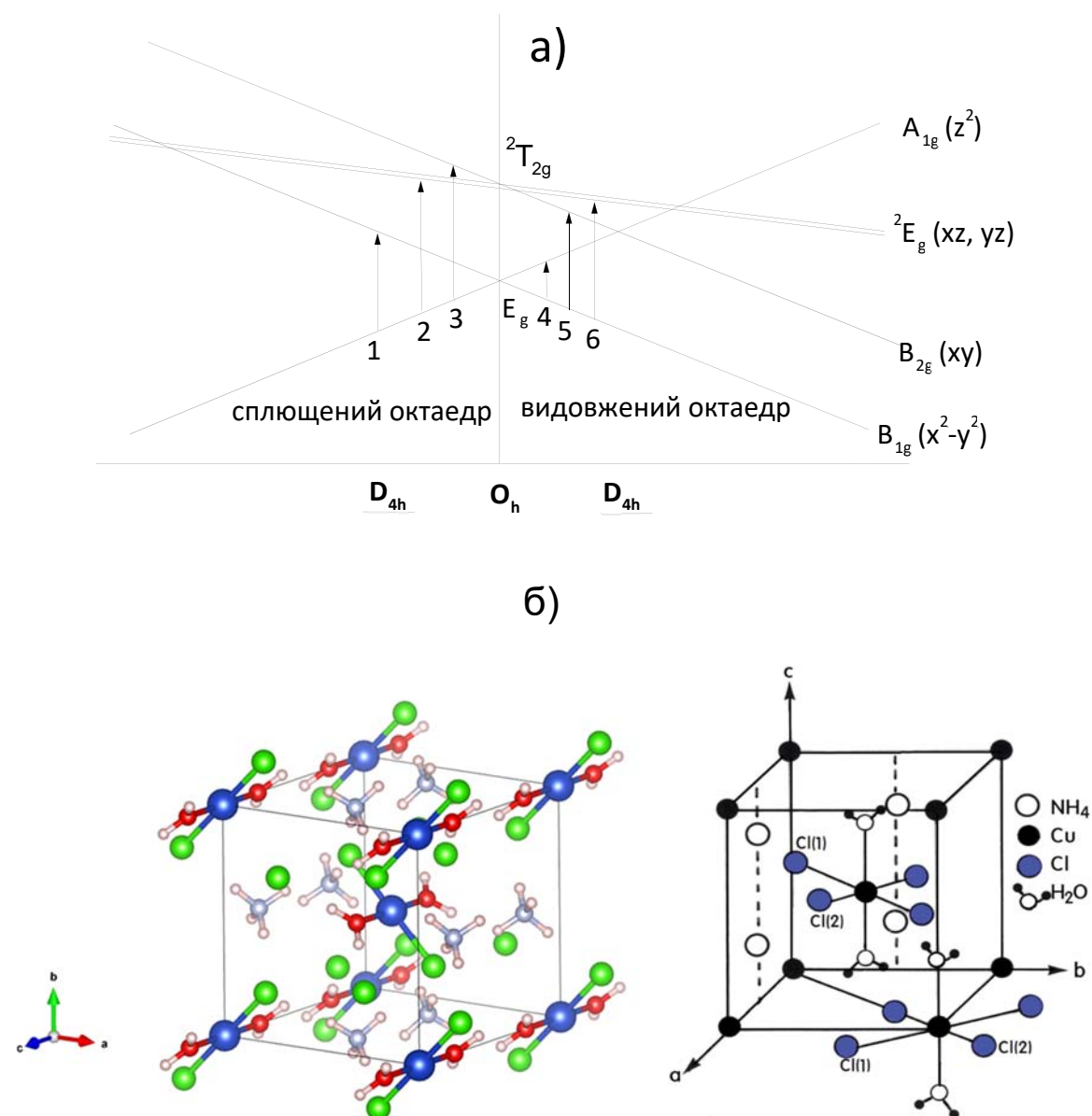


Рис. 5.8. а) Енергетична діаграма, що відповідає тетрагонально спотвореним октаедричним комплексам іонів  $\text{Cu}^{2+}$ : сплющений октаедр (ліворуч), витягнутий октаедр вздовж осі  $z$  (праворуч); б) тетрагональна структура кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [133]

Відповідно до аналізу на основі теорії кристалічного поля можна зробити висновок, що єдиний терм  ${}^2D$  іона  $\text{Cu}^{2+}$  в октаедричному полі  $O_h$  розщеплюється:  ${}^2D = {}^2T_{2g} + {}^2E_g$ . Відстань між рівнями  ${}^2T_{2g}$  і  ${}^2E_g$  буде рівна  $10 Dq$ , де  $Dq$  – параметр кристалічного поля. У випадку тетрагонального поля  $D_{4h}$ , а також за рахунок ефекту Яна-Теллера рівні  ${}^2T_{2g}$  і  ${}^2E_g$  розщеплюються на

рівні  ${}^2E_g$ ,  ${}^2B_{1g}$  і  ${}^2A_{1g}$ ,  ${}^2B_{1g}$ . Враховуючи, що октаедр у досліджуваному кристалі сплющений вздовж осі  $z$ , розщеплення рівнів буде представлено, як у лівій частині діаграми на Рис. 5.8 а). Відповідно до представленої кореляційної діаграми смуги 1, 2 та 3 мають бути найінтенсивнішими саме для  $z$ -поляризації світла, що досить добре корелює з отриманими спектрами (Рис. 5.7). Крім цього, необхідно мати на увазі, що реальна симетрія октаедра є ромбічною, що передбачає також розщеплення виродженого рівня  $E_g$ . В отриманому спектрі це розщеплення важко помітити, оскільки один із відповідних електронних переходів на розщеплений рівень  ${}^2E_g$  заборонений правилами відбору для поляризації  $E \parallel z$ . Проте другий компонент цієї розщепленої смуги проявляється в спектрі, отриманому при альтернативній поляризації світла (Рис. 5.7 а) [42, 132].

Аналізуючи згадану енергетичну діаграму, необхідно враховувати, що електронну конфігурацію  $3d^9$  для  $\text{Cu}^{2+}$  слід розглядати як «дірковий аналог» конфігурації  $3d^1$ . В результаті послідовність рівнів для  $3d^9$  є зворотною до спостережуваної для електронної конфігурації  $3d^1$  [42].

Аналіз на основі підходів теорії кристалічного поля виявився ефективним для інтерпретації смуг поглинання, які відповідають внутрішньоіонним переходам в іоні  $\text{Cu}^{2+}$ . Водночас, на відміну від негідратованих кристалів родини  $\text{A}_2\text{CuCl}_4$ , ідентифікація інших типів електронних переходів в  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  не є такою очевидною. Насамперед це стосується інтерпретації природи оптичного краю поглинання. Для глибшого розуміння походження експериментально отриманих даних абсорбційної спектроскопії, ми виконали розрахунки зонної структури  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  та парціальної щільності станів (PDOS), які узагальнено на рисунках 5.9-5.10. Методика розрахунків детально описана в п.2.10. Для ліпшого узгодження з експериментом, в обчисленнях враховували on-site кулонівські взаємодії (метод DFT+U) і ефект спіно-орбітальної взаємодії. Зазвичай значення параметра Хаббарда  $U$  для сильно скорельованих  $3d$

електронів  $\text{Cu}^{2+}$  змінюється в межах від 6 до 10 еВ. Проведені розрахунки показали слабку залежність енергетичного розташування дна зони провідності відносно рівня Фермі від значення параметра  $U$ . При цьому частково заповнені  $d$ -орбіталі  $\text{Cu}^{2+}$  зміщуються вгору відносно максимуму валентної зони зі зростанням параметра  $U$ . Проведені розрахунки спектра поглинання з використанням методу DFT+U засвідчили, що значення  $U = 7,5$  еВ забезпечує задовільне відтворення розташування експериментально виявлених смуг поглинання, які відповідають внутрішнім переходам між  $d$ -орбіталами  $\text{Cu}^{2+}$ . Крім цього, отримане значення параметра  $U = 7,5$  еВ [16] добре корелює з даними попередніх теоретичних досліджень для низки подібних структур [135, 136].

Таблиця 5.2. Порівняння експериментальних та рівноважних теоретичних параметрів ґратки та положення атомів для структури  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у просторовій групі  $P4_2/mnm$

Параметри ґратки ( $P4_2/mnm$ )	$a, \text{Å}$		$b, \text{Å}$		$c, \text{Å}$	
	експ. [134]	теор.	експ. [134]	теор.	експ. [134]	теор.
	7,596	7,716	7,596	7,716	7,976	7,990
Атом	$X$		$Y$		$Z$	
	експ. [134]	теор.	експ. [134]	теор.	експ. [134]	теор.
Cu	0	0	0	0	0	0
N	0	0	0,5	0,5	0,25	0,25
Cl (1)	0,2114	0,21096	0,2114	0,21096	0	0
Cl (2)	0,2195	0,20997	0,2195	0,20997	0,5	0,5
O	0	0	0	0	0,2450	0,2460
H (1)	0,0731	0,07418	0,0731	0,07418	0,3153	0,31941
H (2)	0,0659	0,06924	0,4130	0,41456	0,1753	0,17565

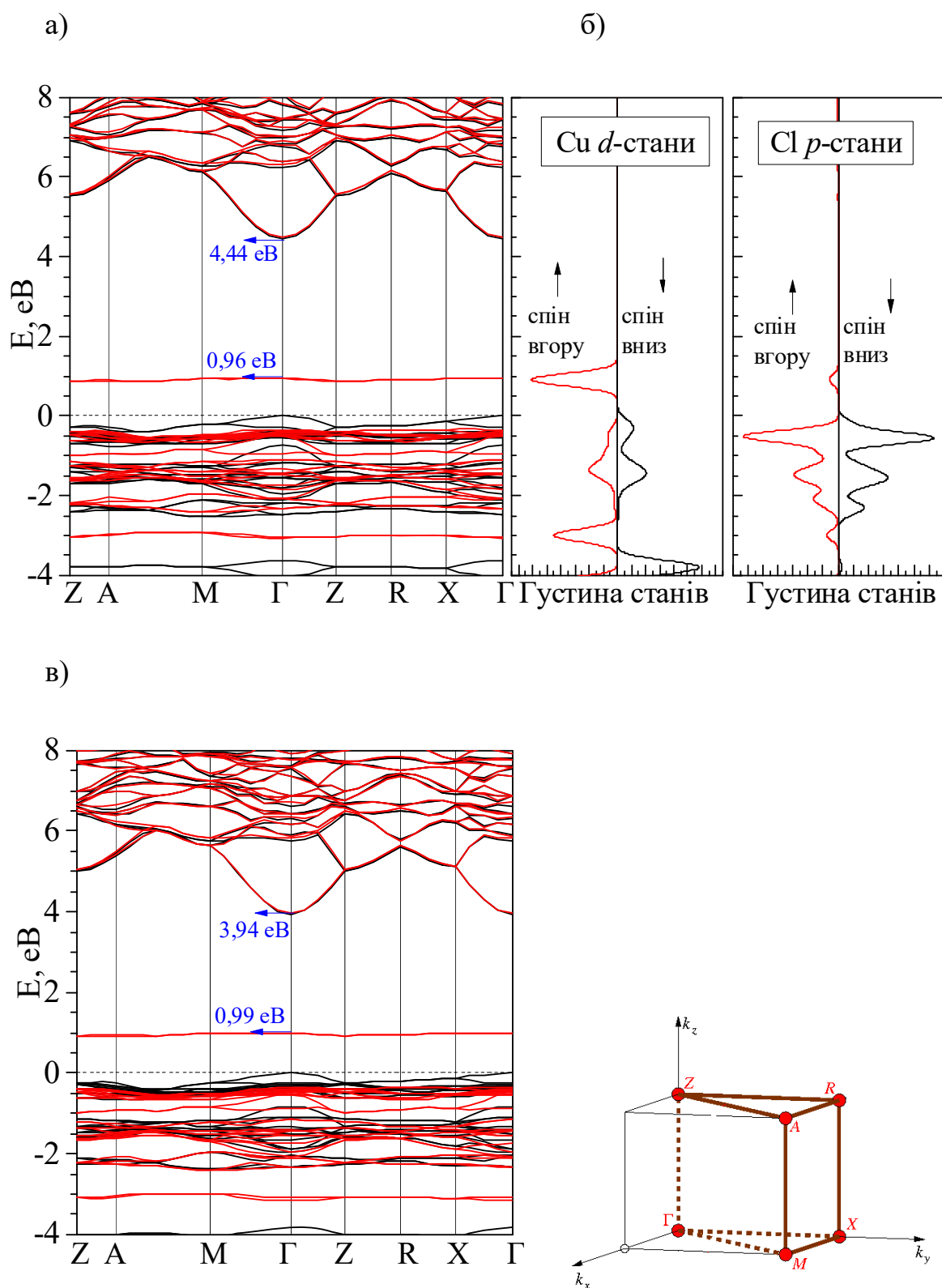


Рис. 5.9. Енергетичні зони вздовж високосиметричних напрямів у зоні Бриллюена: без (а) та з (в) врахуванням спіно-орбітальної взаємодії та парціальна щільність станів (б) частинок (PDOS) в  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Колір позначає напрям спіну, а саме спін вгору (червоний) і спін вниз (чорний)

В електронній зонній структурі, розрахованій без урахування спіно-орбітальної взаємодії (Рис. 5.9 а), значення фундаментальної ширини забороненої зони між максимумом валентної зони (0 еВ) і мінімумом зони провідності в точці  $\Gamma$  виявилось рівним  $E_g = 4,44$  еВ. Стани, які відповідають максимуму валентної зони  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , переважно розподілені уздовж зв'язків між по чергово зайнятими  $3d$ -орбіталями  $\text{Cu}^{2+}$  та  $p$ -орбіталями  $\text{Cl}^-$ , гібридизованими з  $p$ -орбіталями  $\text{O}^{2-}$ . Смоги  $d$  орбіталей  $\text{Cu}^{2+}$  для поляризації зі спіном вгору лежать на 0,96 еВ вище від рівня Фермі. Мінімум основної зони провідності при 4,44 еВ утворений  $s$ - $p$ -орбіталями лігандів [16].

Зонна структура, розрахована з врахуванням спіно-орбітальної взаємодії (Рис. 5.9 в) характеризується нижчим значенням ширини забороненої зони – 3,94 еВ у високосиметричній точці  $\Gamma$  [16].

Додаткові розрахунки, проведені з використанням гібридного функціоналу Гейда-Скусерії-Ернцгергофа [137], які включають короткодіючу обмінну взаємодію Хартрі-Фока, дають такі параметри зонної структури:  $E_g = 6,05$  еВ;  $d$ -смоги іона  $\text{Cu}^{2+}$  лежать на 1,15 еВ вище рівня Фермі [16].

Розрахунок оптичних властивостей проводили з використанням значень діелектричного тензора, отриманих з розрахунків електронної структури. На Рис. 5.11 наведено для порівняння розраховані та експериментальні спектри поглинання  $\alpha(\omega)$  кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  для світла, поляризованого вздовж та перпендикулярно осі  $z$ . Слабкі смоги, позначені як  $d$ - $d$ , відповідають переходам між  $d$  рівнями іона  $\text{Cu}^{2+}$ , таким як  $d_{xz, yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  і  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$ . Порівняння розрахованого спектру поглинання та експериментальних даних для поляризації світла  $E||z$  (Рис. 5.11 а) показує, що смоги поглинання, отримані методом DFT+U, які спостерігаються в діапазоні понад  $30000 \text{ cm}^{-1}$ , зазнають блакитного зміщення відносно експериментальних смуг. Через наявність  $d$ -орбіталей міді поблизу вершини валентної зони енергетичне положення мінімуму зони провідності є завищеним і розрахована відповідна смога поглинання зміщена в бік вищих енергій. У цьому випадку

необхідно враховувати спін-орбітальну взаємодію, щоб належним чином розглядати внесок  $d$ -станів  $\text{Cu}^{2+}$ , які визначають ширину забороненої зони. Врахування спін-орбітальної взаємодії приводить до зниження ширини забороненої зони (з 4,44 до 3,94 еВ) і, принаймні частково, пояснює енергетичний зсув між теоретичним і експериментальним спектрами поглинання. Насамперед це стосується краю високоінтенсивної смуги поглинання в області високих енергій (що в експериментальному спектрі знаходиться вище  $26000 \text{ cm}^{-1}$ ), яку можна віднести до переходів електронів з перенесенням заряду з  $d$ -орбіталей  $\text{Cu}^{2+}$  на  $s$ - $p$ -гібридизовані орбіталі  $\text{Cl}^-$  та  $\text{O}^{2-}$  на дні зони провідності.

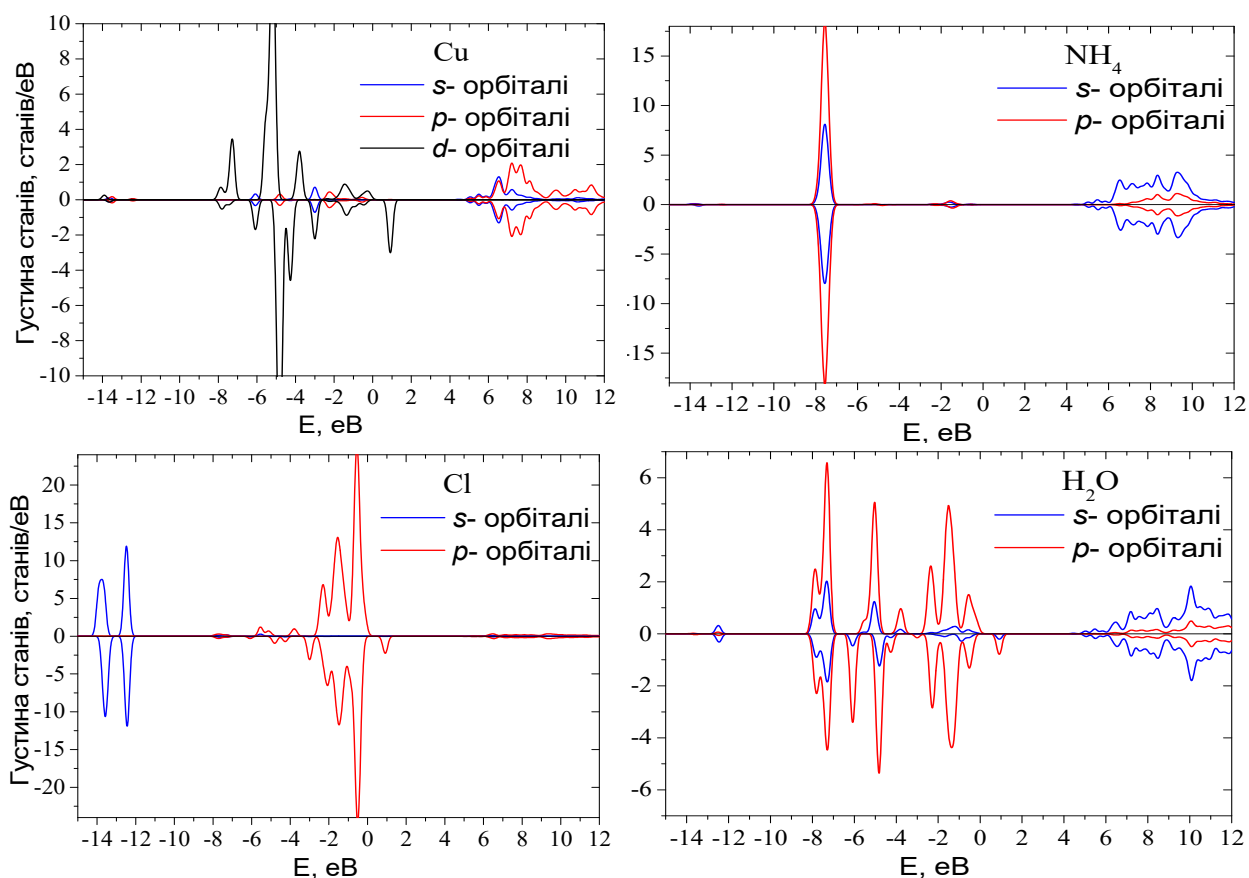


Рис. 5.10. Парціальна густина станів частинок (PDOS) кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Спін вгору (спін вниз) представлені позитивним (негативним) значенням густини станів відповідно



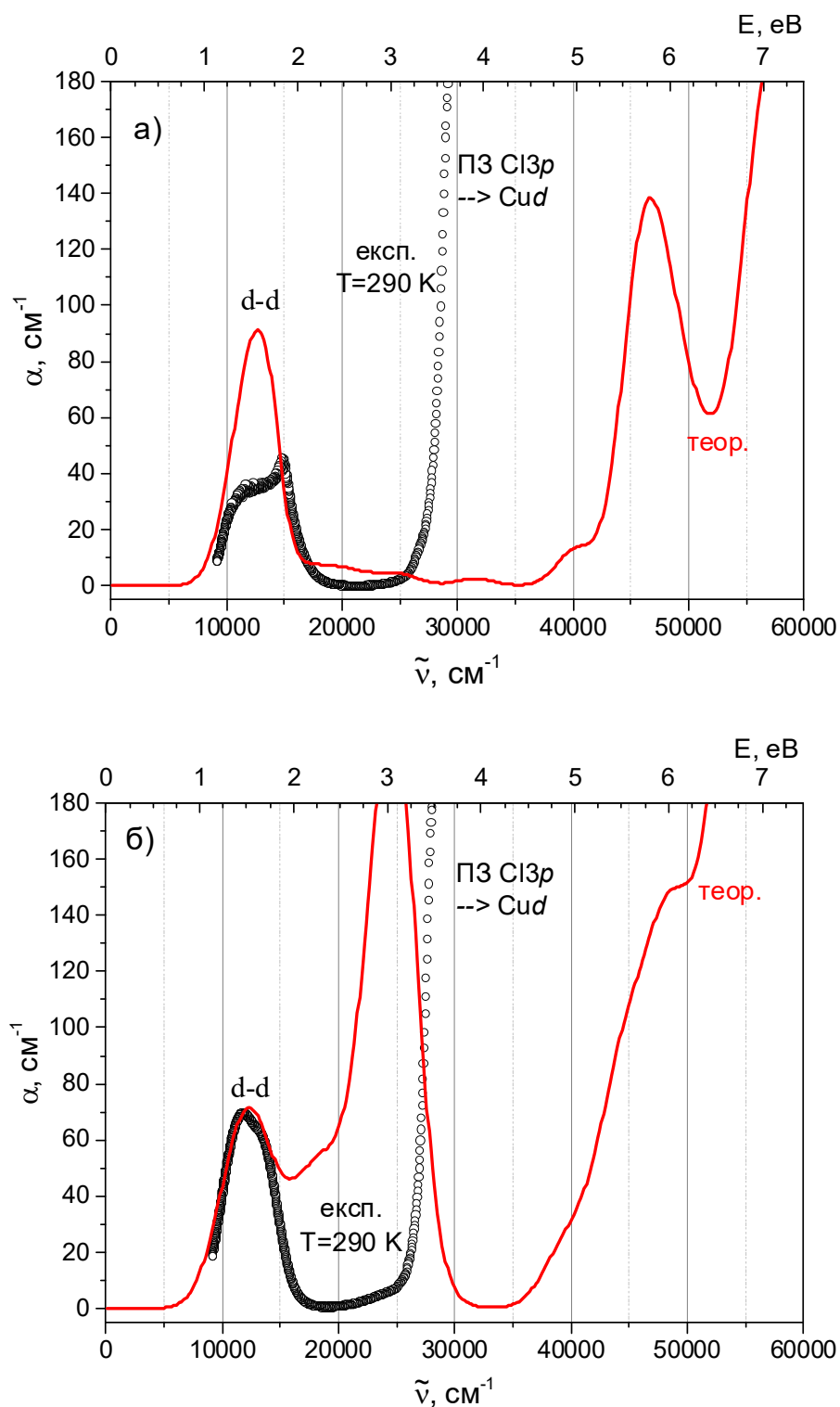


Рис. 5.11. Спектри поглинання, розраховані методом DFT+U (червона лінія,  $T = 0$  К) та експериментальні спектри поглинання (чорні кружки –  $T = 290$  К) кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для світла, поляризованого уздовж (а) та перпендикулярно до (б) осі  $z$  ( $d-d$ : внутрішні переходи між  $d$ -орбіталями  $\text{Cu}^{2+}$ )

Порівняння експериментального та розрахованого спектрів поглинання для світла, поляризованого перпендикулярно до осі  $z$  (рис. 5.11 б), виявляє кращу кореляцію для смуги поглинання, яка знаходиться вище  $25000\text{ см}^{-1}$ , і зумовлена перенесенням заряду з  $p$  орбіталей  $\text{Cl}^-$  на  $d$  орбіталі  $\text{Cu}^{2+}$ .

За даними комп'ютерного моделювання, значне зростання коефіцієнта поглинання, що спостерігається вище  $50000\text{ см}^{-1}$ , відповідає електронним переходам між валентною зоною і зоною провідності, і відповідно – фундаментальному краю поглинання [16].

Температурні зміни форми і симетрії октаедра, сформованого навколо іона  $\text{Cu}^{2+}$ , можна детально проаналізувати на основі температурних залежностей параметрів елементарних контурів. Насамперед, це стосується положення їхніх максимумів та площі під контуром (Рис. 5.12, 5.13). Усі ці параметри виявляють помітні аномалії в околі точки фазового переходу. Ці аномалії є неперервними, що відображає другий рід СЕЕ фазового переходу. Тим не менш, число гаусіанів, які відповідають внутрішньоіонним електронним переходам, отримане для різних варіантів поляризації світла, не залежить від температури. Отже, енергетична діаграма, наведена на Рис. 5.8, справедлива як для вихідної, так і для СЕЕ фази [16].

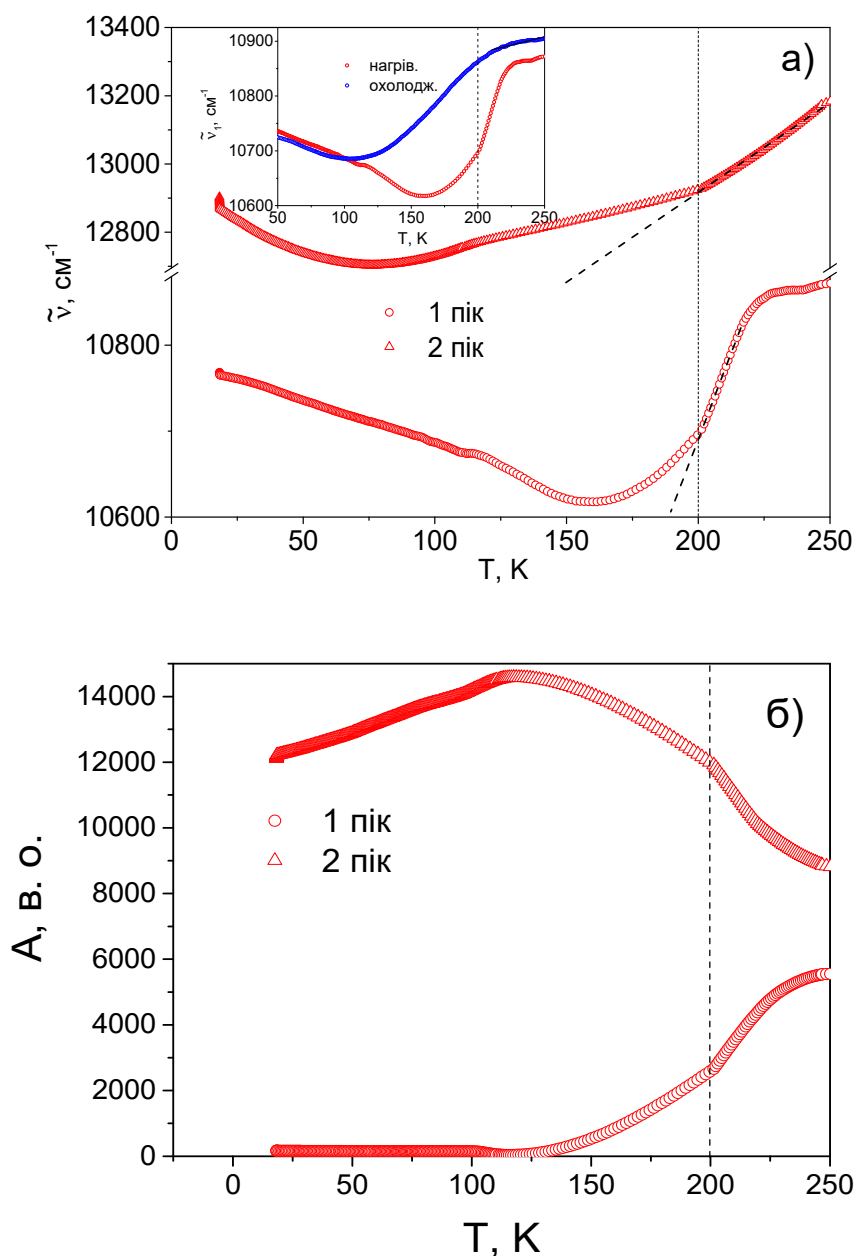


Рис. 5.12. Температурні залежності положень максимумів (а) та площі під контуром (б) для елементарних смуг поглинання, отриманих при нагріванні та світлі, поляризованому вздовж осі  $x$ ; вставка рис. 5.12а: температурні залежності положення першого піка, отримані для світла, поляризованого вздовж осі  $x$ , при охолодженні (синя лінія) і нагріванні (червона лінія) відповідно

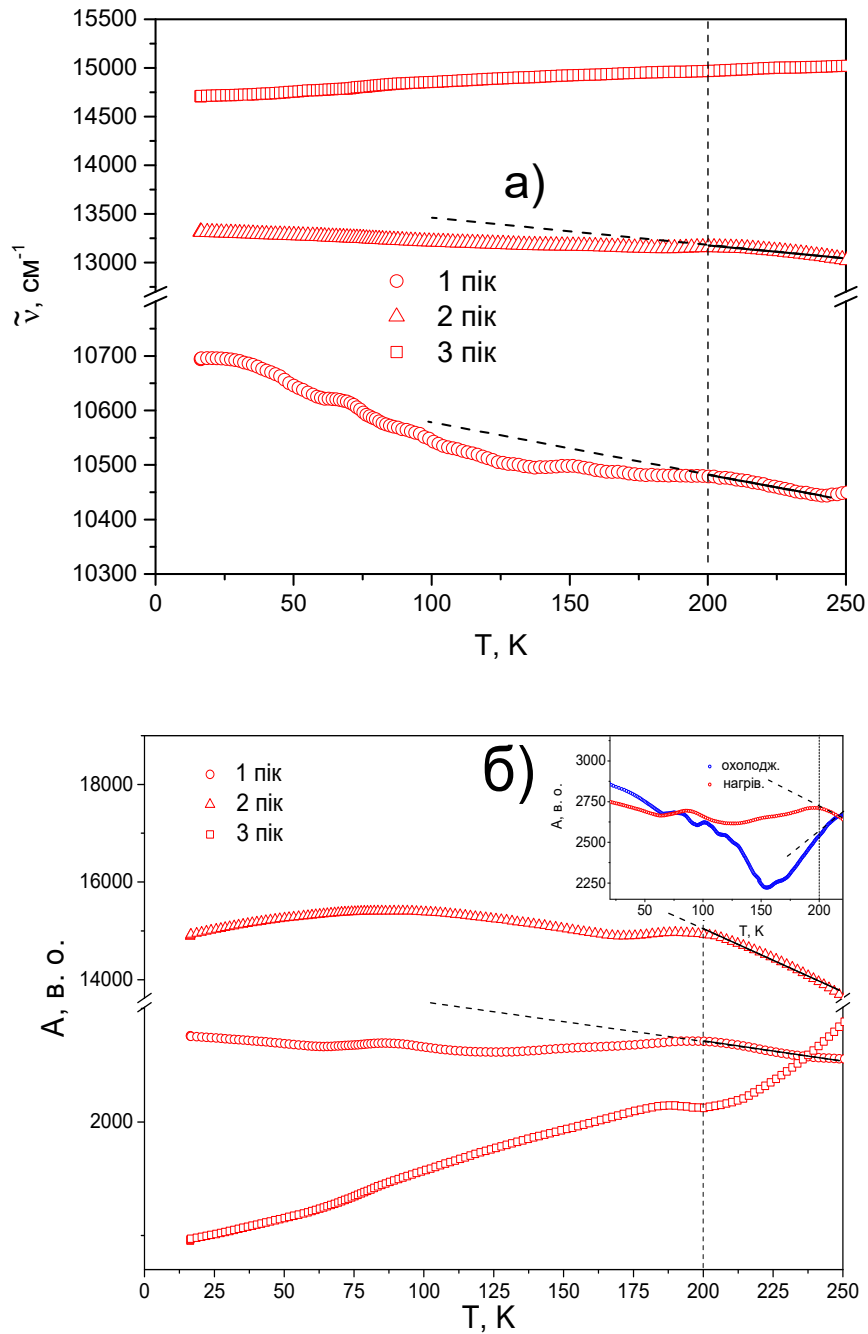


Рис. 5.13. Температурні залежності положень максимумів (а) та площі під контуром (б) для елементарних смуг поглинання, отриманих при нагріванні та світлі, поляризованому вздовж осі  $z$ ; на вставці: температурні залежності площі під 1-им контуром для світла, поляризованого вздовж осі  $z$ , отримані при охолодженні (синя лінія) і нагріванні (червона лінія) відповідно

Слід зазначити, що розглянутим залежностям, які відповідають випадку поляризованого вздовж осі  $x$  світла, притаманний характерний глобальний

гістерезис. Наприклад, температурні залежності положення піка 1, отримані при охолодженні та нагріванні, не збігаються в інтервалі температур, що лежать нижче за  $T_c$  (100-200,5 К). Подібна поведінка спостерігалася і для температурних залежностей інших параметрів цього спектра і була пов'язана з впливом розсіювання на доменах. Проте в інтервалі температур, нижчих за 100 К, впливу доменної структури на розсіювання світла не виявлено. Принципової різниці між СЕЕ та сегнетоелектричними доменами у цьому відношенні немає. В обох випадках внесок доменної структури в параметри спектрів поглинання кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  залежатиме від напряму зміни температури та попередньої історії зразка, що спричиняє появу згаданого глобального гістерезису [138]. Таку поведінку слід розглядати як непрямий прояв СЕЕ доменної структури, яку технічно складно спостерігати прямими методами.

Процес розсіювання світла на доменах практично не впливає на спектри, які отримані при світлі, поляризованому вздовж осі  $z$ . Єдиним винятком була температурна залежність площі під 1-им контуром з помітним глобальним гістерезисом у тому ж діапазоні температур, що й розглянута вище (Рис. 5.12 б). На щастя, енергетичні положення піків не виявляють помітного глобального гістерезису (Рис. 5.13 а). За таких обставин розгляд структурних змін, пов'язаних з хромофорною групою, насамперед буде ґрунтуватися на аналізі смуг поглинання, отриманих для світла, поляризованого вздовж осі  $z$ . Параметри смуг, що спостерігаються при альтернативній поляризації світла, без застережень можна використовувати для аналізу в діапазоні температур, нижчих за 100 К і вищих за 200,5 К, де впливом доменної структури можна знехтувати.

Як впливає з енергетичної діаграми (Рис. 5.8 а), енергетичне положення 1-го піка відображає ступінь тетрагонального спотворення октаедра. Цей пік значно зміщується до нижчих енергій при нагріванні (Рис. 5.13 а, поляризація  $E \parallel z$ ) у СЕЕ фазі. Подібна поведінка спостерігалася для відповідної смуги

поглинання  $i$  для альтернативної поляризації  $E \parallel x$  (Рис. 5.12 а) в інтервалі температур від 15 до 160 К. Вона відображає менше тетрагональне спотворення октаедра, який стає менш сплющеним при вищих температурах у СЕЕ фазі. У вихідній фазі можна спостерігати протилежну ситуацію – октаедр стає більш сплющеним при нагріванні від  $T_c$  до кімнатної температури (Рис. 5.12 а, поляризація  $E \parallel z$ ). Температурні залежності енергетичного положення 2-го піка, виміряні при різних поляризаціях світла, свідчать про те, що ромбічна деформація значно більш виражена трохи вище  $T_c$ , ніж у високотемпературній частині вихідної фази [16].

### **5.3. Особливості спектрів перенесення заряду полімерних нанокомпозитів на основі кристалів DEACC**

З літературних джерел [6] відомий монокристал диетиламін тетрахлоркупрату, який зазнає термохромного фазового переходу I роду з різкою зміною забарвлення із зеленого кольору на жовтий при температурі 311 К. Проте термохромний матеріал такого типу неможливо отримати довільного розміру і форми, він істотно гігроскопічний, а також має температуру розкладу  $\sim 323$  К, що призводить до незворотного погіршення оптичної якості зразка при його витримуванні при температурі, дещо вищій від точки термохромного ФП. Це перешкоджає використанню цього кристала у сенсорній техніці. Одним зі способів вирішення цієї проблеми є створення нано- або мікрокомпозитів шляхом впровадження нано- або мікрокристалів DEACC у полімерну матрицю, що дає змогу отримувати термохромний матеріал довільного розміру і форми, підвищити його термічну стійкість та усунути гігроскопічність.

Беручи до уваги те, що на відміну від монокристалів DEACC, відповідні композити на основі нанокристалів з середнім розміром 10 нм в матриці поліметилметакрилату (PMMA) не виявляли помітних змін у спектрах кристалічного поля, характерних для термохромного ефекту [27], ми вирішили

дослідити температурну еволюцію смуг ПЗ в полікарбонатній (ПК) матриці. Більше того, у цьому випадку для досліджень використовували композит з більшими розмірами НК (160 нм).

Спектр поглинання НК DEACC, впроваджених у полімерну матрицю ПК, показаний на Рис. 5.15 а. Смуга поглинання, яка спостерігається при  $25\,200\text{ см}^{-1}$ , пов'язана з переходом ПЗ типу метал-ліганд  $\text{Cl } 3p \rightarrow \text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$  [27].

На Рис. 5.15 б) зображена температурна залежність спектрів поглинання композитів DEACC НК+ПК з вищою концентрацією НК. Вони характеризуються подібною смугою ПЗ, тільки вищої інтенсивності порівняно з представленими на Рис. 5.15 а). Більше того, її інтенсивність зростає при нагріванні, що відображає зниження прозорості зразка. Водночас, положення смуги практично не залежить від температури в околі очікуваного термохромного фазового переходу [139].

Температурна залежність оптичної густини при  $\lambda=406\text{ нм}$  ( $24\,630\text{ см}^{-1}$ ), що відповідає максимуму смуги ПЗ в нанокompозиті DEACC (5%) – ПК, виявляє помітну, але неперервну зміну в околі  $T=313\text{ К}$  (Рис. 5.16), яку можна вважати термохромним ефектом [11]. З іншого боку, не виявлено помітного гістерезису цієї залежності, характерного для термохромних ФП першого роду. Більше того, колір зразка практично не залежить від температури, на відміну від об'ємного кристала, що корелює з висновками, зробленими в [27] щодо температурних залежностей смуг кристалічного поля.

Беручи до уваги, що розглянута смуга ПЗ відповідає електронному переходу на рівні  $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ , можна стверджувати, що неперервний ФП у нанокompозиті не впливає суттєво на координацію іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Низькотемпературна та високотемпературна фази характеризуються виключно тетраедричними мідно-галогенними комплексами. Плоскі квадратні комплекси, характерні для низькотемпературної фази в об'ємних монокристалах, зникають в НК через розмірний ефект, пов'язаний з

поверхневими явищами [140]. Згідно з припущенням, зробленим у [27], таке явище пов'язане зі спотворенням плоско-квадратних метал-галогенних комплексів в межах поверхневих шарів нанокристала внаслідок впливу поверхневого натягу.

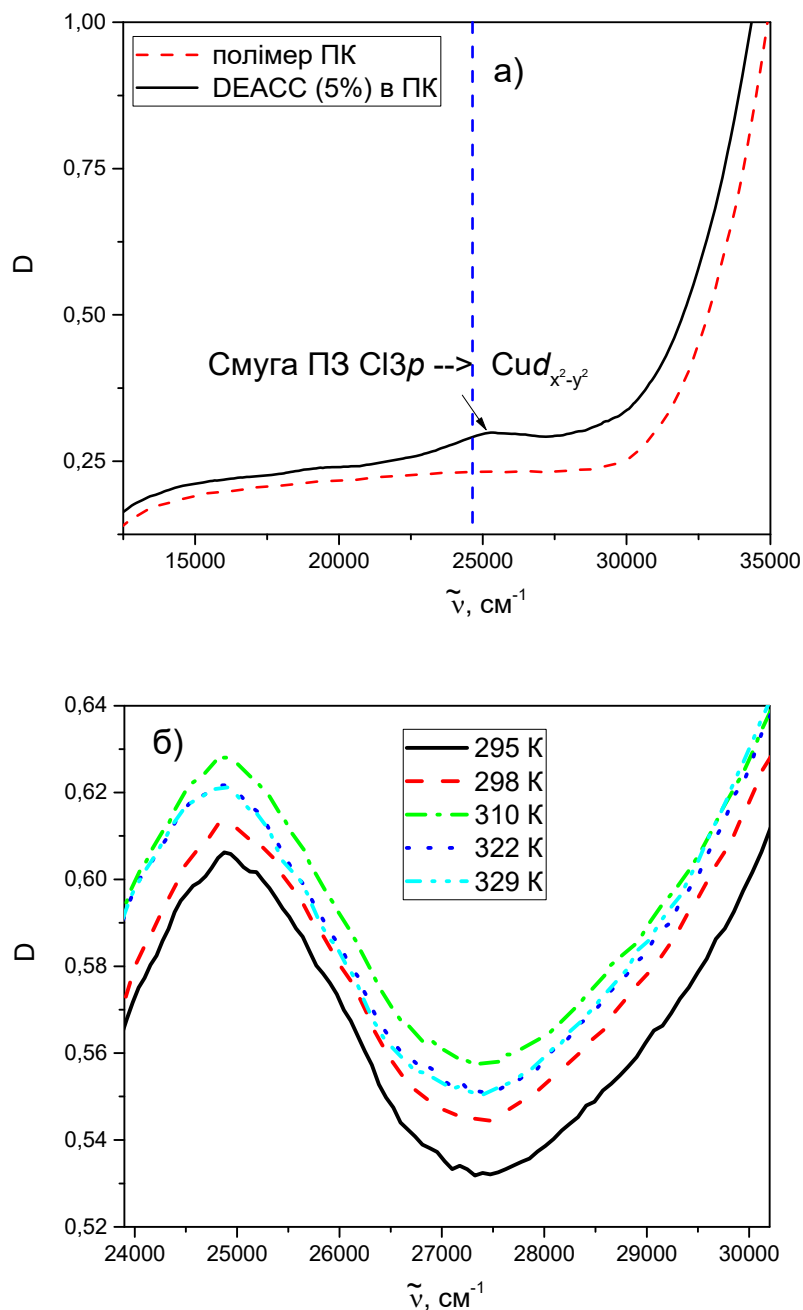


Рис. 5.15. Спектри поглинання нанокompозита DEACSS (5 %) - ПК та полімерної матриці ПК (а) і температурна еволюція спектрів поглинання нанокompозита DEACSS (7 %) - ПК (б)



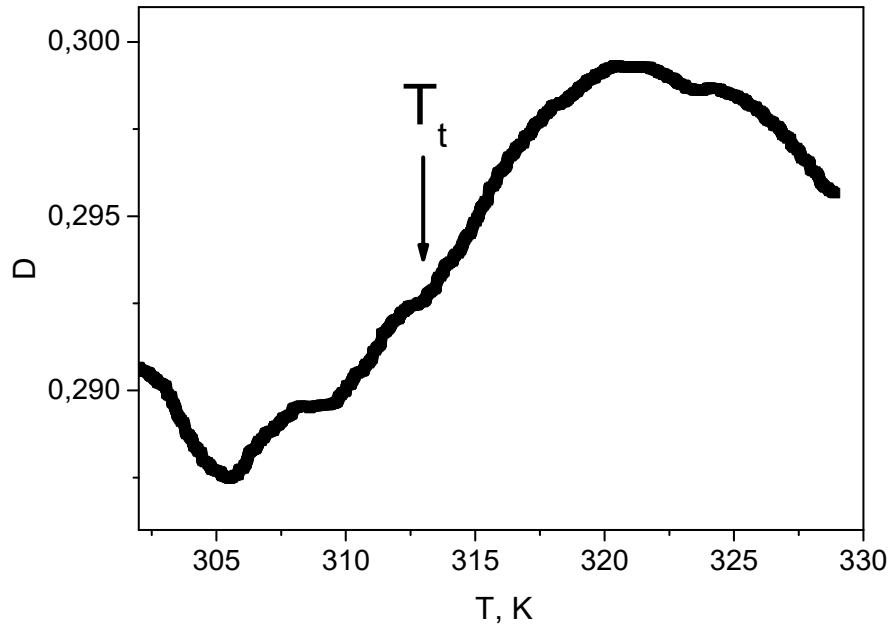


Рис. 5.16. Температурна залежність оптичної густини нанокompозита DEACC (5%) - ПК при фіксованій довжині хвилі  $\lambda = 406$  нм ( $24\,630\text{ см}^{-1}$ )

Виникнення істотного поверхневого натягу є характерною особливістю НК різних типів [27]. Можна очікувати, що частка спотворених поверхневих комплексів зростатиме зі зменшенням розміру нанокристалів внаслідок зростання відношення поверхня/об'єм. У нашому випадку, внаслідок впливу поверхневого натягу, з двох можливих форм МГК у поверхневому шарі нанокристала залишається лише тетраедричне оточення [27]. Водночас, слід звернути увагу на відмінність між композитами з НК малого та більшого розмірів. Дійсно, як це впливає з даних попереднього дослідження [27], композити з малими НК (10 нм) не проявляють змін, пов'язаних з термохромним ефектом. У нашому випадку композит зі значно більшими розмірами НК (160 нм) зазнає термохромного ФП II роду. Зрозуміло, що в цьому випадку відношення поверхня/об'єм набагато менше, і властивості НК стають ближчими до властивостей об'ємного кристала [11].

#### **5.4. Порівняльний аналіз термохромних властивостей монокристалів DEACC та полімерних мікрокомпозитів на їхній основі. Перспективи застосування термохромних мікрокомпозитів у термографії**

Можна очікувати, що мікрокомпозити за своїми властивостями будуть наближені до монокристалів, оскільки поверхневі явища в цьому випадку мають бути менш вираженими. В рамках роботи розв'язувалася задача отримання мікрокомпозитів на основі DEACC з різними типами полімерних матриць, у яких є можливим термохромний ФП I роду. Водночас, необхідно було встановити, яким чином взаємодія мінокристалів з різними типами полімерних матриць відобразиться на температурі і характері фазових переходів у полімерних мікрокомпозитах.

Можливі термохромні властивості мікрокомпозитів на основі DEACC вимагають детального вивчення з практичної точки зору. Основна причина такого типу досліджень полягає у розробці негіроскопічного технологічного термохромного матеріалу для термографії та оптичних накопичувачів інформації в комп'ютерах та інших гаджетах.

На Рис. 5.17 наведені спектри поглинання мікрокомпозитів DEACC на основі латексу у видимій та ближній інфрачервоній областях [11]. МК характеризуються значно ширшими асиметричними смугами в низькоенергетичній області спектру порівняно з наноккомпозитами. Їх слід віднести до внутрішньоіонних переходів  $\text{Cu}^{2+}$ . Відповідні електронні переходи можна було ідентифікувати лише за допомогою апроксимації отриманих широких смуг гаусіанами. Така процедура досить детально описана в [6]. Результати ідентифікації смуги наведені в Табл. 5.3 в порівнянні з відповідними даними для монокристала і наноккомпозитів [27]. Для підтвердження справедливості наведеної вище ідентифікації спектру кристалічного поля було використано результати розрахунків на основі моделі обмінних зарядів – Exchange Charge Model (ECM) [27].

Спектри МК з латексною матрицею (Рис. 5.17 а), б) дуже подібні до спектрів монокристалів. У високотемпературній «жовтій» фазі спостерігаються дві смуги (*B*, *C*), які відповідають електронним переходам у тетраедричних метал-галогенних комплексах. Водночас, як випливає з отриманих даних, низькотемпературна «зелена» фаза характеризується співіснуванням тетраедричного та плоско-квадратного оточення іона міді [11].

Таблиця. 5.3. Ідентифікація смуг поглинання, які відповідають внутрішнім переходам іона  $\text{Cu}^{2+}$  для різних фаз DEACC: монокристала [27] та композитів на основі мікро- та нанокристалів

Смуга			Енергія переходу, eV ( $\text{cm}^{-1}$ )					Перехід	
	Обчислені енергії енергетичних рівнів (дані ESM)		<i>T</i> , К					з $d_{x^2-y^2}$ на:	з $d_{xy}$ на:
	$T_d$	$O_h$	DEACC Монокристал		мікрокристали 20 мкм DEACC (латекс)		нанокристали 10 нм DEACC [9] (полікарбонат)		
			293, К	314, К	290, К	318, К	293, К		
<i>A</i>	1,461 (11778), 1,508 (12161)	1,564 (12611)	–	–			–	$d_{xy}$	$d_{yz,xz}$
<i>B</i>	1,678 (13522)		1,735 (13980)	1,623 (13080)	1,630 (13155)	1,612 (13005)	1,599 (12890)		$d_{x^2-y^2}$
<i>C</i>	2,038 (16426)	1,871 (15092)	1,915 (15430)	1,902 (15325)	1,805 (14560)	1,735 (14000)	–	$d_{z^2}$	$d_{z^2}$
<i>D</i>		2,183 (17607)	2,103 (16945)	–	1,983 (16000)		–	$d_{xz}$	
<i>E</i>		2,187 (17640)	2,191 (17655)	–			–	$d_{yz}$	

В останньому випадку кристалічне поле набагато більше, що приводить до чіткого зміщення відповідної смуги *D* (смуги *D*, *E* притаманні

монокристалу) до вищих енергій порівняно з випадком тетраедричних комплексів. Завдяки цьому вікно прозорості в низькотемпературній «зеленій» фазі демонструє значне блакитне зміщення порівняно з вікном прозорості у високотемпературній «жовтій» фазі. Слід зазначити, що смуга *C* спільна для обох типів координаційного оточення [11].

Різке зростання поглинання в області вищих енергій (вище  $18\,000\text{ cm}^{-1}$ ) у спектрах МК відповідає краю згаданої смуги ПЗ, що спостерігається в наноккомпозиті [11]. На жаль, смуги такого типу неможливо повністю спостерігати через дуже велике поглинання, подібно до випадку з монокристалом.

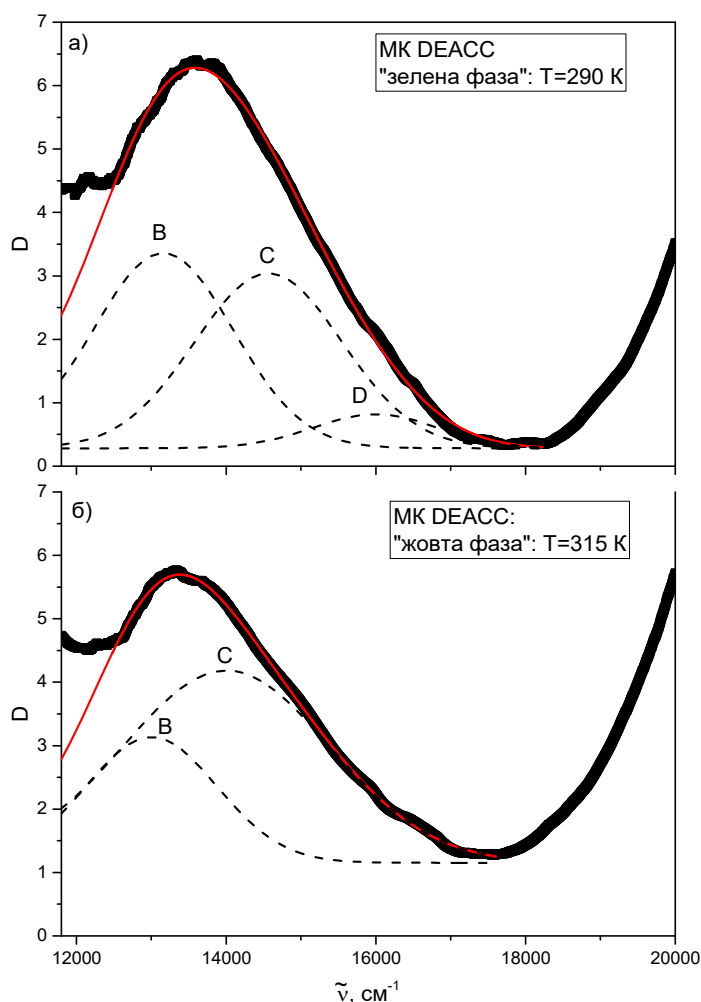


Рис. 5.17. Спектри поглинання мікрокомпозита DEACC+латекс, апроксимовані гаусіанами (пунктирні лінії) при: а) 294 К; б) 318 К. Червоними лініями представлена сума гаусіанів

Очевидно, фазовий перехід в МК, подібно до монокристала, супроводжується перерозподілом водневих зв'язків. У низькотемпературній фазі сильні водневі зв'язки спричиняють спотворення електронної хмари іонів хлору, і це дозволяє частині аніонів  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  набути спотвореної плоскої форми. У високотемпературній фазі зі слабкими водневими зв'язками іон міді знаходиться в тетраедричному оточенні. Зміна геометрії аніонів приводить до термохромної природи фазового переходу, тобто до суттєвої зміни кольору зразка [6].

Підтвердженням існування термохромного фазового переходу I роду у досліджуваних мікрокомполітатах є петлі гістерезису в координатах «оптична густина-температура». Температурні залежності оптичної густини мікрокомполітатів з латексною матрицею, отриманих при сталій довжині хвилі (Рис. 5.18: 530 нм (б) та 633 нм (в) відповідно), порівнюються із залежностями для монокристала (Рис. 5.18 а:  $\lambda = 633$  нм). Останній характеризується петлею гістерезису прямокутної форми. Різкі стрибки коефіцієнта поглинання відповідають температурам термохромного ФП при охолодженні ( $T_t^o = 306$  К) та нагріванні ( $T_t^H = 311$  К), і відображають температурний гістерезис, притаманний переходам першого роду [11, 139].

Як впливає з Рис. 5.18 б, мікрокомполітати з латексною матрицею також характеризуються петлями гістерезису, але вони виглядають ширшими та більш розмитими, ніж у випадку з монокристалом DEACC. Тим не менш, можна зробити висновок, що композити на основі МК DEACC зазнають чіткого, але трохи розмитого термохромного ФП першого роду в околі 316 К (при нагріванні), що супроводжується значною зміною кольору зразка від насиченого зеленого до блідо-жовтого [11, 141]. Виявлене зміщення температури ФП в МК порівняно з об'ємним кристалом, а також спотворена форма петлі гістерезису пояснюється впливом як полімерної матриці, так і поверхневих явищ, які все ще важливі в мікрокомполітаті [26].

Мікрокомпозити з полістирольною матрицею також характеризуються петлею гістерезису, дуже подібною до тієї, що спостерігається у монокристалі DEACC (Рис. 5.18 а). Ці мікрокомпозити зазнають термохромного ФП першого роду при 337 К (при нагріванні), який супроводжується різкою зміною кольору зразка від насиченого зеленого до блідо-жовтого [11, 141]. Це видно з температурної залежності оптичної густини цих мікрокомпозитів, вимірної при  $\lambda = 590$  нм ( $18\,870\text{ см}^{-1}$ ). Зміщення температури фазового переходу пов'язане з впливом полістирольної матриці. Чітка петля гістерезису, що спостерігається в цьому випадку, виглядає найбільш привабливою для практичного застосування цього мікрокомпозита.

Виявлено помітний вплив полімера на фізико-хімічні властивості кристала. В композиті на основі полістиролу зміщення температури фазового переходу проявляється набагато істотніше, ніж у мікрокомпозитах на основі латексу [11].

Оскільки полістирол є більш жорстким полімером, він суттєво впливає на аніонну геометрію кристалів завдяки п'єзохромному ефекту, тим самим істотніше зміщуючи температуру фазового переходу [140]. Латекс належить до більш податливих полімерів. Тому вплив на аніонні комплекси менш виражений. Висновок щодо жорсткості полімерних матриць ґрунтується на порівнянні їхніх модулів Юнга [142, 143].

На основі вище згаданих досліджень було запропоновано спосіб отримання композитного матеріалу з покращеними термохромними властивостями.

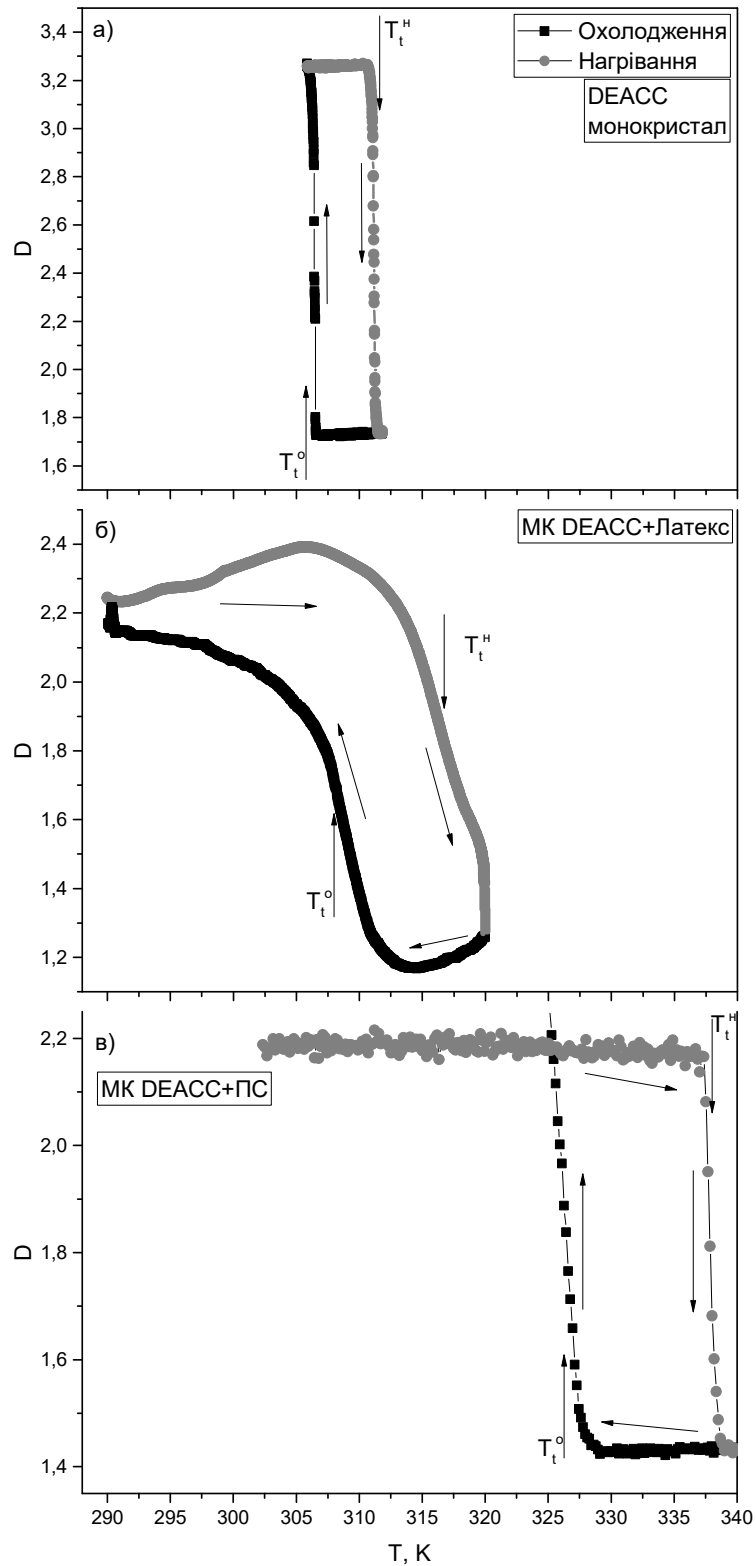


Рис. 5.18. Температурні залежності оптичної густини монокристала DEACSS (а) та МК в латексі (б) при  $\lambda = 633$  нм ( $15\,800\text{ см}^{-1}$ ) та в матриці ПС (в) при  $\lambda = 590$  нм ( $16\,949\text{ см}^{-1}$ )

Термохромний полімерний композит, виготовлений згідно з корисною моделлю [20], характеризується різкою зміною забарвлення в точці фазового переходу (Рис.5.19), яку легко зафіксувати візуально, що важливо для створення сенсорних пристроїв, та наявністю прямокутної петлі гістерезису на залежності коефіцієнта поглинання від температури (Рис.5.18), яка може бути використана для оптичного запису інформації або для фіксації інформації про короткочасне перевищення температури фазового переходу, що важливо для роботи термодатчиків, налаштованих на фіксацію певної температури.

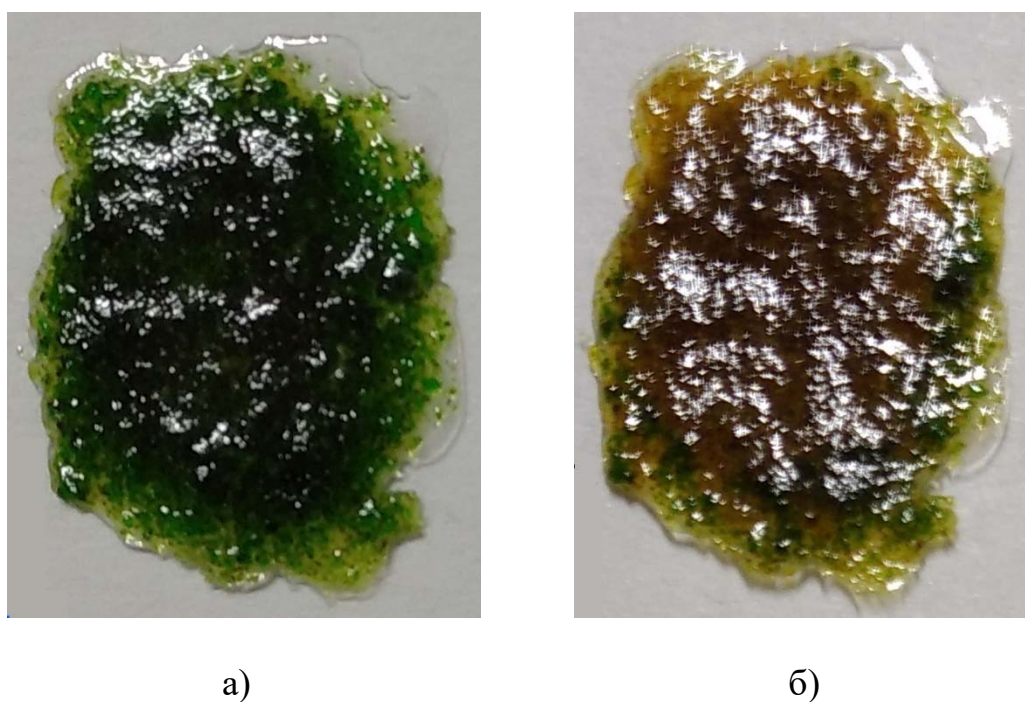


Рис. 5.19. Фотографії МК, впроваджених в ПС матрицю при температурі нижче  $T_c$  (а) та вище  $T_c$  (б)

Запропонована технологія відрізняється простотою, можливістю отримати термохромний композитний матеріал довільного розміру і форми [17]. Для реалізації способу отримання матеріалу з термохромними властивостями не потрібно спеціального обладнання, що своєю чергою, робить технологію отримання дешевою. Також запропонований спосіб передбачає використання дешевших матеріалів порівняно з прототипами і



дозволяє отримати матеріал з термохромними властивостями в більш зручній області температур 326 – 337 К (залежно від напрямку зміни температури) [17].

Запропонована технологія може бути використана як спосіб отримання термохромного матеріалу для індикаторів температури, термографії та пристроїв оптичного запису інформації [17].

## Висновки до розділу 5

1. Проведені дослідження засвідчили істотний вплив електрон-фононої взаємодії на положення та форму краю поглинання в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  та підтвердили існування сегнетоеластоелектричного фазового переходу при температурі  $T_c = 200,5$  К. В результаті, для вихідної фази і температурної області, що лежить нижче від 100 К, низькоенергетичний «хвіст» крайової смуги описується емпіричним правилом Урбаха. В точці  $T_c$  виявлені аномалії на температурних залежностях параметрів правила Урбаха, зокрема  $\sigma$  і  $E'$ , характерні для ФП II роду. Значення  $\sigma_0$  виявились істотно вищими порівняно з відповідними для випадку крайової смуги локалізованих екситонів, яка спостерігалася у споріднених фероїках. Це свідчить про меншу силу ЕФВ у кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , що характерно для крайових смуг типу перенесення заряду.

2. Розрахована ефективна енергія (хвильове число) фононів, що беруть участь у формуванні краю поглинання у СЕЕ фазі кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , точно відповідає хвильовому числу деформаційних коливань  $\delta(\text{Cl}(\text{II})\text{-Cu-OH}_2)$  метал-галоген-гідратного комплексу ( $242 \text{ см}^{-1}$ ), що спостерігалися при дослідженні спектрів КРС. У високотемпературній фазі декілька фононів, пов'язаних з коливаннями кристалізаційної води беруть участь у формуванні низькоенергетичної частини краю смуги перенесення заряду.

3. На основі дослідження абсорбційних спектрів з використанням теорії кристалічного поля проаналізовані температурні зміни форми і симетрії октаедра, сформованого навколо іона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ .

Показано, що сегнетоеластоелектричний фазовий перехід супроводжується істотною зміною ступеня тетрагонального і ромбічного спотворення октаедрів.

4. Теоретичні розрахунки *ab initio* в рамках теорії функціоналу густини методом GGA+U ( $U = 7,5$  eV) забезпечили адекватну ідентифікацію смуг поглинання в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Для поляризації світла  $E||z$  смуги у розрахованому спектрі поглинання, що лежать вище від  $30000 \text{ cm}^{-1}$ , зміщені в бік вищих енергій відносно експериментальних значень, і можуть бути віднесені до переходів перенесення заряду метал-ліганд з  $d$ -орбіталей  $\text{Cu}^{2+}$  на  $s$ - $p$ -гібридизовані орбіталі  $\text{Cl}^-$  та  $\text{O}^{2-}$  у нижній частині зони провідності. Врахування спіно-орбітальної взаємодії знижує ширину забороненої зони з 4,44 до 3,94 eV і, принаймні частково, пояснює енергетичний зсув між теоретичним і експериментальним спектрами поглинання. Для світла, поляризованого перпендикулярно до осі  $z$ , виявлена краща кореляція теоретичних і експериментальних даних для смуги поглинання, яка знаходиться вище  $25000 \text{ cm}^{-1}$ , і зумовлена перенесенням заряду з  $p$  орбіталей  $\text{Cl}^-$  на  $d$  орбіталі  $\text{Cu}^{2+}$ . Показано, що фундаментальний край поглинання лежить вище від  $50000 \text{ cm}^{-1}$ .

5. Проведено детальне дослідження прояву розмірних ефектів у спектральних властивостях нано- та мікрокристалів DEACC, впроваджених у полімерні матриці. Встановлено, що композит з середніми розмірами нанокристалів 160 нм зазнає неперервного термохромного фазового переходу, який, насамперед, впливає на параметри смуги перенесення заряду, але не впливає суттєво на координацію іонів  $\text{Cu}^{2+}$ . Обидві фази характеризуються лише тетраедричними мідно-галогенними комплексами. Плоскі квадратні комплекси, характерні для низькотемпературної фази в монокристалах, зникають в НК через розмірний ефект, пов'язаний з поверхневими явищами.

6. Продемонстровано, що мікрокомпозити на основі кристалів DEACC мають термохромні властивості, дуже подібні до властивостей монокристала. Вони зазнають дещо розмитого термохромного ФП першого роду в околі

316 К у випадку латексної матриці (при нагріванні). МК з полістирольною матрицею демонструють дуже різкий термохромний фазовий перехід при значно вищій температурі – 337 К. Фазовий перехід в МК, подібно до монокристала, супроводжується перерозподілом водневих зв'язків. У низькотемпературній фазі сильні водневі зв'язки спричиняють спотворення електронної хмари іонів хлору, що приводить до спотвореної плоскої форми частини аніонів  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . У високотемпературній фазі зі слабкими водневими зв'язками іон міді знаходиться в тетраедричному оточенні. Зміна геометрії аніонів зумовлює термохромну природу фазового переходу, і відповідно, суттєву зміну забарвлення зразка від темно-зеленого до блідо-жовтого.

7. Виявлено помітний вплив полімерної матриці на фізико-хімічні властивості і температури фазових переходів у мікрокристалах DEACC. В композиті на основі полістиролу зміщення температури фазового переходу проявляється набагато істотніше, ніж у мікрокомпозитах на основі латексу. Оскільки полістирол є більш жорстким полімером, ніж латекс, він суттєво впливає на аніонну геометрію кристалів завдяки п'єзохромному ефекту, що забезпечує істотніше зміщення температури переходу.

8. Запропоновано спосіб отримання термохромного мікрокомпозита на основі кристалів DEACC з чіткою і різкою зміною забарвлення, яка проявляється у спостереженні прямокутної петлі гістерезису на температурній залежності оптичної густини. Для реалізації способу отримання матеріалу з термохромними властивостями не потрібно спеціального обладнання, що у свою чергу, робить процедуру виготовлення дешевою. Цей спосіб дозволяє отримати матеріал з термохромними властивостями в зручній області температур 326 - 337 К залежно від напрямку зміни температури.

## ВИСНОВКИ

1. Методом рентгеноструктурного аналізу підтверджено хімічний склад монокристалів  $\text{TrMAMnCl}$  і уточнені параметри кристалічної ґратки. Температурні і польові залежності намагнічення узгоджуються з моделлю, згідно з якою нижче від температури Нейля  $T_N = 0,98$  К цей кристал є одновимірним антиферомагнетиком з прихованим нахилом спінів вздовж осі  $b$ , а наявність широкого максимуму намагнічення при температурі, дещо вищій за точку Нейля (при  $T = 2,5$  К), пояснюється проявом екстенсивних взаємодій ближнього порядку. Антиферомагнітне впорядкування при низьких температурах і парамагнітна поведінка у широкому діапазоні значно вищих температур передбачають доцільність подальших досліджень магнітоелектричних взаємодій у кристалі  $\text{TrMAMnCl}$ .

2. В кристалі ТЕАССВ-2 виявлено існування невласної сегнетоелектричної фази нижче від температури  $T_2=232$  К (при нагріванні). Спонтанна поляризація існує принаймні до температури рідкого азоту (78 К). Наявність аномалії оберненої магнітної сприйнятливості при  $T_2$  підтверджує як феромагнітні взаємодії в дуже вузькому температурному околі цієї точки, так і спонтанний обернений магнітоелектричний ефект, що виникає у фазі, яка одночасно є невласною сегнетоелектричною та парамагнітною. Це свідчить про те, що сегнетоелектричне впорядкування тісно пов'язане з магнітною взаємодією між іонами  $\text{Co}^{2+}$ , що дає підстави віднести кристали ТЕАССВ-2 до магнітних мультифероїків і потенційних ефективних магнітоелектричних матеріалів.

3. Ефективні значення магнітних моментів для кристалів ТЕАССВ-2, розраховані для комплексів  $\text{Co}(\text{II})$ , вказують на те, що ці комплекси мають тетраедричну форму, що узгоджується з даними попередніх спектроскопічних досліджень. Комплекси  $\text{Co}(\text{II})$  є ізольованими та характеризуються антиферомагнітною взаємодією ( $\theta < 0$  К) навколо центрального іона. Визначені величини магнітного моменту вказують на існування спин-орбітальної взаємодії в одному центрі  $\text{Co}(\text{II})$ .

4. Запропоновано модель ємнісного датчика магнітного поля на основі кристала ТЕАССВ-3, який володіє магнітодіелектричним ефектом. Будова датчика є простою, а технологія його виготовлення істотно дешевшою порівняно з відомими прототипами. Водночас, такий датчик можна використовувати в широкому діапазоні температур, нижчих за кімнатну (до 230 К).

5. З використанням методу АСМ показано, що кристали ІРАСС володіють сегнетоеластоелектричною доменною структурою, подібною до тієї, яка раніше спостерігалася у подібних кристалах, легованих міддю (ІРАССС). Водночас, зразкам ІРАСС притаманний тільки один тип доменів на відміну від кристалів ІРАССС, у яких спостерігалися два різні типи доменів, тобто легування іонами міді приводить до істотної зміни параметрів СЕЕ доменної структури. Виявлено специфічне травлення зразка з різною швидкістю для сусідніх СЕЕ доменів, зумовлене вологою, що конденсується з атмосфери на поверхні кристала. Швидкість цього процесу залежить від знаку відповідного п'єзоелектричного коефіцієнта або знаку поляризації, викликані механічним напруженням зсуву, що виникає в процесі сколювання кристала.

6. Дослідження коливних спектрів засвідчили, що структура кристала ІРАССС близька до структури вихідного кристала ІРАСС. В обох випадках аніонний комплекс має однакову симетрію і складається з трьох метал-галогенних октаєдрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів. Іон  $\text{Cu}^{2+}$  у кристалі ІРАССС статистично заміщує іон  $\text{Cd}^{2+}$ . Аналіз параметрів коливних мод при різних температурах підтвердив наявність переходів в ІРАССС при  $T_1 = 358$  К,  $T_2 = 293$  К і  $T_3 = 253$  К. Високотемпературний ФП типу зміщення при  $T_1$  чітко проявляється в ІЧ спектрах поглинання виникненням додаткових мод, які відповідають внутрішнім коливанням катіонів та їхнім обертонам. Низькотемпературні фазові переходи супроводжуються суттєвою зміною параметрів коливних мод органічних комплексів, що відображає їхнє впорядкування.

7. Підтверджено істотний вплив електрон-фононої взаємодії на положення та форму краю поглинання в кристалі  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  та наявність сегнетоеластоелектричного фазового переходу при температурі  $T_c = 200,5$  К, про що свідчать відповідні аномалії температурних залежностей параметрів правила Урбаха  $\sigma$  і  $E'$ . Для вихідної фази і температурної області нижче 100 К, низькоенергетичний «хвіст» крайової смуги описується емпіричним правилом Урбаха. Його невиконання в інтервалі  $100 \div 200,5$  К зумовлене розсіюванням світла на сегнетоеластоелектричних доменах, розміри яких у цьому діапазоні температур співмірні з довжиною хвилі світла. Достатньо високі значення константи  $\sigma_0$  свідчить про меншу порівняно з випадком локалізованих екситонних смуг силу ЕФВ у кристалі  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , що характерно для крайової смуги перенесення заряду.

8. На основі дослідження абсорбційних спектрів з використанням теорії кристалічного поля проаналізовані температурні зміни форми і симетрії октаедра, сформованого навколо іона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Показано, що сегнетоеластоелектричний фазовий перехід супроводжується істотною зміною ступеня тетрагонального і ромбічного спотворення октаедрів. Теоретичні розрахунки ab initio в рамках теорії функціоналу густини методом GGA+U ( $U = 7,5$  еВ) забезпечили адекватну ідентифікацію смуг поглинання та відповідних електронних переходів. Показано, що інтенсивні смуги поглинання, край яких спостерігався в ближній УФ ділянці спектра, відносяться відповідно до переходів перенесення заряду з  $d$ -орбіталей  $\text{Cu}^{2+}$  на  $s$ - $p$ -гібридизовані орбіталі  $\text{Cl}^-$  та  $\text{O}^{2-}$  для світла, поляризованого вздовж осі  $z$ , і перенесенням заряду з  $p$  орбіталей  $\text{Cl}^-$  на  $d$  орбіталі  $\text{Cu}^{2+}$  для світла, поляризованого перпендикулярно до осі  $z$ , а фундаментальний край поглинання лежить вище від  $50000 \text{ cm}^{-1}$ .

9. Запропоновані технології отримання нано- і мікрокомполімерів на основі кристалів DEACC з використанням різних типів полімерних матриць. Продемонстровано, що нанокомполімери володіють неперервним термохромним фазовим переходом, тоді як мікрокомполімерам притаманний

стрибкоподібний термохромний ефект, зумовлений різкою зміною оточення іонів міді з плоско-квадратного на тетраедричне. Виявлено помітний вплив полімерної матриці на фізико-хімічні властивості і температури фазових переходів у мікрокристалах DEACC. В композиті на основі полістиролу зміщення температури фазового переходу проявляється набагато істотніше, ніж у мікрокомпозитах на основі латексу. Оскільки полістирол є більш жорстким полімером, ніж латекс, він суттєво впливає на аніонну геометрію кристалів завдяки п'єзохромному ефекту, зумовлюючи істотніше зміщення температури фазового переходу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J. F. Scott, Applications of magnetoelectrics, *Journal of Materials Chemistry*, V. 22, P. 4567-4574, 2012.
2. R. Ramesh, Emerging routes to multiferroics, *Nature*, V. 461, P. 1218-1219, 2009.
3. H. Suga, M. Sorai, T. Yamanaka, S. Seki, Heat Capacity and Thermodynamic Functions of  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  and  $(NH_4)_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$  from 13 to 310°K, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, V. 38, P. 1007-1015, 1965.
4. V. Kapustianyk, Z. Czapla, V. Rudyk, Yu. Eliyashevskyy, P. Yonak, 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*, V. 540, P. 212-221, 2019.
5. D. R. Bloomquist, M. R. Pressprich, R. D. Willett, Thermochromism in copper(II) halide salts. 4. Bis(diethylammonium)tetrachlorocuprate(II), structure of the high-temperature phase and physical characterization of its two phases, *J. Am. Chem. Soc.*, V.110, P. 7391-7398, 1988.
6. V. B. Kapustyanyk, Y. M. Korchak, Thermochromic Phase Transition in  $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CuCl_4$  Crystals, *J. Appl. Spectrosc.*, V. 67, P. 1045-1049, 2000.
7. В. Б. Капустяник, Фізика фероїків з органічним катіоном, Львів: Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2006, 439 с.
8. V. Kapustianyk, Yu. Chornii, Z. Czapla, O. Czupinski, Infrared Spectroscopic Study of Phase Transitions in New Ferroelastoelectric  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$  Crystal Doped with Copper, *Journ. of Phys. Stud.*, V. 24, P. 3703:1-8, 2020.
9. V. Kapustianyk, Y. Chornii, V. Rudyk, Z. Czapla, R. Cach, O. Kolomys, B. Tsykaniuk, Vibration Spectroscopy Study of Ferroelastoelectric  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$  Doped with Copper, *Acta Physica Polonica A*, V. 138, P. 488–496, 2020.



10. В. Б. Капустяник, П. К. Йонак, Р. Я. Серкіз, Ю. В. Чорній, З. Чапля, Вплив легування на температурну еволюцію оптичного краю поглинання в новому сегнетоеластоелектрику  $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ : Cu, *Журн. фіз. досл.*, Т. 23, С. 3704:1-8, 2019.
11. V. Kapustianyk, Yu. Chornii, S. Semak, Thermochromic Properties of Nano- and Microcomposites Based on  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$  Crystals, *Journ. of Phys. Stud.*, V. 24, P. 4707:1-7, 2020.
12. V. Kapustianyk, Yu. Chornii, Z. Czapla, Yu. Eliyashevskyy, D. Podsiadła, R. Serkiz, Domain Structure and Peculiarities of Surface Morphology of  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Ferroelastoelectrics, *Acta Physica Polonica A*, V. 140, P. 58-63, 2021.
13. V. Kapustianyk, Yu. Chornii, P. Demchenko, E. Khatsko, Structure and magnetic properties of  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  crystals, *Journ. of Phys. Stud.*, V. 25, P. 2701:1-4, 2021.
14. V. Kapustianyk, B. Cristóvão, D. Osypiuk, Yu. Eliyashevskyy, Yu. Chornii, B. Sadovyi, Magnetic and Ferroelectric Properties of New Potential Magnetic Multiferroic  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ , *Acta Physica Polonica A*, V. 140, P. 450- 454, 2021.
15. В. Капустяник, С. Семак, Ю. Чорній, Вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на температурну еволюцію оптичного краю поглинання кристалів тетрахлоркупрату амонію дигідрату, *Вісник Львівського університету. Серія фіз.*, Т. 58, С. 85-97, 2021.
16. V. Kapustianyk, S. Semak, Yu. Chornii, O. Bovgyra, M. Kovalenko, Manifestation of the ferroelastoelectric phase transition in the absorption spectra of  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  crystals, *Physica B: Condens. Mat.*, V. 639, P. 413929, 2022.

17. Патент на корисну модель № 150189 Україна, МПК G02F 1/00, C08L 33/00 Спосіб отримання композитного матеріалу з покращеними термохромними властивостями. Скальський В. Р. (UA); Семак П.М. (UA); Капустяник В. Б. (UA); Семак С. І. (UA); Чорній Ю. В. (UA). № u202104493 Заявл. 03.08.2021 р. Опубл. 12.01.2022, Бюл. №2.
18. Заявка u202107212 Україна, МПК G01R 33/02, G01R 27/26. Ємнісний датчик магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту. Капустяник В. Б. (UA); Семак С. І. (UA); Чорній Ю. В. (UA). № u202107212 Заявл. 13.12.2021. Заявник та власник ЛНУ імені Івана Франка.
19. A. Gagor, A. Waskowska, Z. Czaplą, S. Dacko, Structural Phase Transitions in Tetra (isopropylammonium) Decachlorotricadmate(II),  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ , Crystal With a Two-dimensional Cadmium(II) Halide Network, *Acta Cryst. Section B*, V. 67, P. 122-129, 2011.
20. Z. Tylczynski, M. Wiesner, Ferroelastoelectric phase transition in  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  single crystal. *Materials Chem. and Phys.*, V. 149-150, P. 566-573, 2015.
21. V. B. Kapustianyk, S. I. Semak, S. B. Bilchenko, Yu. I. Eliyashevskyy, Yu. V. Chorniy, P. Yu. Demchenko, Impact of Phase Transitions on Temperature Evolution of Absorption Spectra and Electron–Phonon Interactions in  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$  Crystals, *J. Appl. Spectrosc.*, V. 86, P. 590-596, 2019.
22. V. Kapustianyk, S. Semak, M. Panasyuk, M. Rudko, V. Rudyk, Temperature evolution of the intra-ion absorption spectra of  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CoCl}_4$  crystals in the region of their phase transitions, *Phase Transit.*, V. 92, P. 396-405, 2019.
23. J. H. Davies, The Physics of Low-Dimensional Semiconductors: an Introduction, Cambridge: Cambridge University Press, 1998, 451 p.

24. T. Ohno, D. Suzuki, H. Suzuki, T. Ida, Size Effect for Barium Titanate Nanoparticles, *KONA*, V. 22, P. 195-201, 2004.
25. E. K. Akdogan, C. J. Rawn, W. D. Porter, E. A. Payzant, A. Safari, Size effects in  $\text{PbTiO}_3$  nanocrystals: Effect of particle size on spontaneous polarization and strains, *J. Appl. Phys.*, V. 97, P. 084305:1-8, 2005.
26. V. Kapustianyk V. Rudyk, M. Partyka, I. Kityk, S. Tkaczyk., Manifestation of the size effect in the optical and spectral properties of the  $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$  nanoclusters incorporated into the polymer matrix, *J. Phys.: Conf. Ser.*, V. 79, P. 012005:1-8, 2007.
27. V. Kapustianyk, M. Partyka, V. Rudyk, M. Piasecki, M.G. Brik, S. Tkaczyk, K. Ozga, K. Plucinski, S. Romanyshyn, I.V. Kityk, Spectroscopic studies of the size effects in the absorption spectra of  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$  nanocrystals incorporated into the PMMA photopolymer matrix, *J. Alloys Compd.*, V. 493, P. 26-30, 2010.
28. A. Thorn, R. D. Willett, B. Twamley, Retro-Crystal Engineering Analysis of Two N-Methylethylenediammonium Cadmium Halide Salts Obtained by Dimensional Reduction and Recombination of the Hexagonal  $\text{CdX}_2$  Lattice, *Crystal Growth & Design*, V. 5, P. 673-679, 2005.
29. C. E. Costin-Hogan, Chun-Long Chen, E. Hughes, A. Pickett, R. Valencia, N. P. Rathc A. M. Beatty, "Reverse" Engineering: Toward 0-D Cadmium Halide Clusters, *Cryst. Eng. Comm*, V. 10, P. 1910-1915, 2008.
30. L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher, G. L. Eichhorn, Nucleic Acid–Metal Ion Interactions (T. G. Spiro. ed.), New York: Wiley, 1980, P. 179-256.
31. I. Peral, G. Madariaga, A. Pérez-Etxebarria, T. Brezewski, X-ray Diffraction Study of the Phase Transitions of  $(\text{CH}_3)_4\text{NCdCl}_3$  Between 293 and 80 K: a Quantitative Analysis of the Ferroelastic Domains Distribution below 118 K, *Acta Cryst. Section B*, V. 56, P. 215-225, 2000.
32. F. F. Jian, P. S. Zhao, Q. X. Wang, Y. Li, One-dimensional Cd metal string complex: Synthesis, structural and thermal properties of  $[(\text{HP}_y)_3(\text{Cd}_3\text{Cl}_9)]^\infty$ , *Inorg. Chim. Acta*, V. 359, P. 1473-1474, 2006.

- 33.I. Chaabane, F. Hlel, K. Guidara, 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, *PMC Physics B*, V. 1 P. 1-19, 2008.
- 34.S. Sakida, H. Nakata, Y. Kawamoto, Thermal properties and structures of chlorocadmate, bromocadmate, and bromochlorocadmate glasses, *Solid State Commun.*, V. 127, P. 447-452, 2003.
- 35.A. Waskowska, T. Lis, U. Krzewska, Z. Czaplą, Structure of Penta (dimethylammonium) Undecachlorotricadmate(II), *Acta Cryst. Section C*, V. 46, P. 1768-1770, 1990.
- 36.A. Bonamartini Corradi, S. Bruckner, M. R. Cramarossa, T. Manfredini, L. Menabue, M. Saladini, A. Saccani, F. Sandrolini, J. Giusti, Synthesis and characterization of one-dimensional polymeric chlorocadmate(II) systems, *Chem. Mater*, V. 5, P. 90-97, 1993.
- 37.B. Staskiewicz, S. Dacko, a Z. Czaplą, Successive Phase Transitions in Tetra(isopropylamine) Decachlorotricadmate (II)  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$  Crystal – Dielectric and Dilatometric Studies, *Current Applied Physics*, V. 12, P. 413-417, 2012.
- 38.J. Przeslawski, M. Kos, Z. Czaplą, Calorimetric and Optical Studies of Ferroelastoelectric Phase Transitions in  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$  Crystal. *Thermochimica Acta*, 2012. 546: p. 49-53.
- 39.B. Staskiewicz, J. Baran, Z. Czaplą, Detailed Infrared Spectroscopic Study of Thermal Transitions in New Hybrid  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$  Crystal. *Journ. of Phys. and Chem. of Solids*, V. 74, P. 1848-1858, 2013.
- 40.V. B. Kapustianik, Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge in the  $A_2BX_4$  Type Compounds with Organic Cation. *Phys. Stat. Solidi (b)*, V. 204, 1997.
- 41.В. Б. Капустянык, Ю. М. Корчак, С. А. Свелеба, В. И. Мокрый, Влияние изоморфного катион-анионного замещения на оптические спектры кристаллов группы  $A_2CoCl_4$ . *Журн. прикл. спектр.*, V. 67, P.4, 2000.

- 42.Э. Ливер, Электронная спектроскопия неорганических соединений:  
Пер. с англ. В 2 т, т. 1, Москва: Мир, 491 с., 1987.
- 43.V. Kapustianyk, I. Polovinko, Yu. Korchak, S. Sveleba, R. Tchukvinskyi,  
S. Dacko, Z. Chapla, Phase Transitions and Dielectric Relaxation in  
(N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MeCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (Me = Zn, Co) Solid Solutions. *Ferroelectrics*, V. 202,  
P. 149-156, 1997.
- 44.V. Rudyk, I. Kityk, V. Kapustianyk, K. Ozga., Phase Transitions and  
Photoinduced Non-Linear Optics in TEA-CoCl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Nanocrystallites,  
*Ferroelectrics*, V. 330, P. 19-24, 2006.
- 45.K. Iio, M. Isobe, K. Nagata, One-Dimensional Behavior in the Spin Dynamics  
of [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]MnCl<sub>3</sub>×2H<sub>2</sub>O. *J. Phys. Soc. Jpn*, V. 38, P. 1212, 1975.
- 46.D. B. Losee, J. N. McElearney, G. E. Shankle, R. L. Carlin, P. J. Cresswell,  
W. T. Robinson, An Anisotropic Low-Dimensional Ising System,  
[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]CoCl<sub>3</sub>×2H<sub>2</sub>O: Its Structure and Canted Antiferromagnetic  
Behavior, *Phys. Rev. B*, V 8, P. 2185-2199, 1973.
- 47.S. Merchant, J. N. Mc Elearney, G. E. Shankle, R. L. Carlin, Two anisotropic  
Heisenberg linear chain manganese compounds, *Physica*, V. 78, P. 308-313,  
1974.
- 48.S. Chikazawa, T. Sato, Y. Miyako, K. Iio, K Nagah, Study of magnetic  
resonance and specific heat of [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]MnCl<sub>3</sub>×2H<sub>2</sub>O, *J. Magn. Magn.  
Mat.*, V. 15, P.749-750, 1980.
- 49.Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов, Оптические спектры  
ионов переходных металлов в кристаллах, Москва: Наука, 267 с, 1976.
- 50.D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C.R. Kagan, Design, Structure, and Optical  
Properties of Organic–Inorganic Perovskites Containing an Oligothiophene  
Chromophore, *Prog. Inorg. Chem.*, V. 38, P. 6246-6256, 1999.
- 51.C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, and A. Thirumurugan, Hybrid inorganic–  
organic materials: a new family in condensed matter physics,  
*J. Phys.: Condens. Matter*, V. 20, P. 083202:1-21, 2008.

52. V. Y. Kurlyak, O. V. Bovgyra, V. Y. Stadnyk, Band Structure and Birefringence of RbKSO<sub>4</sub> Crystals. *J. Appl. Spectroscop.*, V. 82, P. 755-759, 2015.
53. І. М. Куньо, А. І. Кашуба, І. В. Карпа, В. Б. Стахура, С. А. Свелеба, І. М. Катеринчук, І. С. Голинський, Т. І. Возняк, М. В. Коваленко, Зонно-енергетична структура (N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, *Журн. фіз. досл.*, Т. 22, С. 3301:1–5, 2018.
54. В. И. Заметин, М. А. Якубовский, Л. М. Рабкин, Аномалии края поглощения при фазовых переходах, *Физ. тверд. тела*, Т. 21, С. 491-499, 1979.
55. S. Račesova, V. Bržezina, L. Jastrabik, Optical Properties of K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> at the Phase Transition. *Phys. Stat. Sol. (b)*, V. 116, P. 645–650, 1985.
56. О. Г. Влох, В. Б. Капустянык, В. С. Жмурко, В. И. Мокрый, И. И. Половинко, С. А. Свелеба, Спектры оптического поглощения несоразмерных кристаллов (N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>XCl<sub>4</sub> (X=Zn, Co, Mn, Cu, Fe), *Материалы II Межресп. школы–семинара «Соврем. пробл. спектроск., лазерной физ. и физ. плазмы»*, Минск. С. 62–65, 1989.
57. J. D. Dow, D. Redfield, Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges, *Phys. Rev. B.*, V. 5, P. 594-610, 1972.
58. H. Sumi, A. Sumi, The Urbach-Martienssen Rule Revisited, *J. Phys. Soc. Jap.*, V. 56, P. 2211-2220, 1987.
59. M. V. Kurik, Urbach Rule, *Phys. Stat. Sol. (a)*, V. 8, P. 9–45, 1971.
60. S. H. Sumi, Theory of Urbach–Martienssen Rule, *Phys. Soc. Jap.* V. 31, P. 342–358, 1971.
61. D. Dunn, Urbach's Rule in an Electron-Phonon Model, *Phys. Rev.*, V. 174, P. 855-859, 1968.
62. Ю. А. Фирсов, О форме кривой поглощения при взаимодействии света с поляронами малого радиуса, *Физика тверд. тела*, Т. 10, С. 1950-1967, 1968.

63. А. С. Иоселевич, Хвост оптического поглощения в полярных кристаллах и правило Урбаха, *ЖЭТФ*, Т.81, С. 1508-1527, 1981.
64. М. В. Курик, Экспериментальная оценка константы экситон-фононного взаимодействия, *Физ. тверд. тела*, Т. 33, С. 615–618, 1991.
65. А. К. Звездин, А. С. Логгинов, Г. А. Мешков, А. П. Пятаков, Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники, *Изв. РАН, Серия физ.*, Т. 71, С. 1604- 1605, 2007.
66. R. E. Newnham, L.E. Cross, Symmetry of secondary ferroics. I, *Materials Research Bulletin*, V. 9, P. 927-933, 1974.
67. К. Aizu, Second-Order Ferroic State Shifts, *J. Phys. Soc. Jpn.*, V. 34, P. 121 - 128, 1973.
68. М. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, V. 38, P. R123–R152, 2005.
69. Д. Н. Астров, Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках, *ЖЭТФ*, Т. 38, С. 984-985, 1960.
70. N. Izumi, Dielectric Properties of  $(N(C_2H_5)_4)_2CoCl_{4-n}Br_n$  Type Crystals, *Bulletin of the Faculty of Education. Kanazawa University*, V. 40, P. 91-94, 1990.
71. I. V. Kityk, R. I. Mervinskii, J. Kasperczyk, S. Jossic, Synthesis and properties of nm-sized  $Sn_2P_2Se_6$  single crystals embedded in photopolymeric host, *Materials Letters*, V. 27, P. 233-237, 1996.
72. F. Ramtoli, G. Saccinni, Nonlinear Optical Properties of ZnS Nanocrystals Incorporated Within the Polyvinyl Alcohol Photopolymer Matrices. *Cryst. Res. Technol*, V. 37, P. 1325-1330, 2002.
73. О. Я. Тузяк, В. Ю. Курляк, Основы электронной та зондової мікроскопії, Львів: Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2012, 296 с.
74. Stoe WinXPOW (version 3.03) / Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, German, 2010.

- 75.W. Kraus, G. Nolze, Powder Cell for Windows (version 2.4), Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000.
- 76.J. Rodríguez-Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr), *Newsletter*, V. 26, P.12-19, 2001.
- 77.T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis, *Materials Science Forum*, V. 378-381, P. 118 - 123, 2001.
- 78.W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev. A*, V. 140, P. A1133-A1138, 1965.
- 79.J. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B*, V. 54, P. 16533–16539, 1996.
- 80.M. Cococcioni, S. Gironcoli, Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method, *Phys. Rev. B.*, V. 71, P. 035105:1-16, 2005.
- 81.P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme., O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO, *J. Phys. Condens. Matter*, V. 29. P. 465901:1-30, 2017.
- 82.A. Mordecai, Nonlinear Programming: Analysis and Methods, 03rd Edition., New York: Dover, 2003, 544 p.
- 83.K. F. Garrity, J. W. Bennett, K. M. Rabe, D. Vanderbilt, Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations, *Comp. Mater. Sci.*, V. 81, P. 446-452, 2014.
- 84.D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, V. 41, P. 7892-7895, 1990.
- 85.H. J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B.*, V. 13, P. 5188-5192, 1976.



86. B. Kundys, A. Lappas, M. Viret, V. Kapustianyk, V. Rudyk, S. Semak, Ch. Simon, I. Bakaimi, Multiferroicity and Hydrogen-bond Ordering in  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  Featuring Dominant Ferromagnetic Interactions, *Phys. Rev. B*, V. 81, P. 224434:1-6, 2010.
87. V. Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak, B. Kundys, Magnetic and Dielectric Properties of  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$  Solid Solution: A New Potential Multiferroic. *Phys. Stat. Sol. (b)*, V. 252, P. 1778-1782, 2015.
88. V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, Z. Czapla, V. Rudyk, R. Serkiz, N. Ostapenko, I. Hirnyk, J.-F. Dayen, M. Bobnar, R. Gumeniuk. B. Kundys, Tuning a Sign of Magnetoelectric Coupling in Paramagnetic  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  Crystals by Metal Ion Substitution. *Scientific Reports*, V.7. P. 894-900, 2017.
89. R. E. Caputo, R. D. Willett, J. A. Muir, Tri-methylammonium manganese(II) chloride dehydrate. *Acta Cryst B.*, V. 32, P. 2639-2642, 1976.
90. R. L. Carlin, Magnetochemistry, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986, 328 p.
91. Ю. В. Чорній, В. Б. Капустяник, Магнітні властивості антиферромагнетика  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , *Тези доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експер. фізики «Еврика 2021»*, Львів, С8, 2021.
92. A. N. Bludov, Yu. O. Savina, V. A. Pashchenko, S. L. Gnatchenko, I. V. Kolodiy, V. V. Mal'tsev, N. N. Kuzmin, N. I. Leonyuk, The magnetic properties of the  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal. *Low Temp. Phys.*, V. 46, P. 643-645, 2020.
93. P. K. Majumdar, R. K. Mukherjee, A. K. Banerjee, Optical spectra of manganous ion in magnetic trimethyl ammonium manganous trichloride dehydrate  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  single crystals, *Phys. Rev. B.*, V. 41, P. 65-70, 1990.

94. G. D. Stucky, J. B. Folkers, T. J. Kistenmacher, The Crystal and Molecular Structure of Tetraethylammonium Tetrachloronickelate (II), *Acta Cryst.*, V. 23, P. 1064-1070, 1967.
95. A. J. Wolthuis, W. J. Huiskamp, L. J. de Jongh, R. L. Carlin, Investigation of structural phase transitions in some  $[(C_2H_5)_4N]_2MX_4$  compounds, with  $M = Co, Zn, Mn$ , and  $X = Cl, Br$ , *Physica B+C*, V. 142, P. 301-319, 1986.
96. V. B. Kapustianik, O. G. Vlokh, V. I. Mokryi, I. I. Polovinko, S. A. Sveleba, Phase Transitions in New Crystal of  $(N(C_2H_5)_4)_2ZnBr_4$ , *Ukr. Phys. J.*, V. 35, P. 1854-1855, 1990.
97. K. Gesi, Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in tetraethylammonium tetrahalogenometallic compounds, *Ferroelectrics*, V. 159, P. 49-54, 1994.
98. V. Kapustianik, S. Sveleba, R. Tchukvinskyi, Z. Czaplá, S. Dacko, Phase Transitions and Dielectric Relaxation in  $(N(C_2H_5)_4)_2MeCl_2Br_2$  ( $Me=Zn, Co$ ) Solid Solutions, *Abstracts of III Europ. Conf. on Appl. of Polar Dielectrics*, Bled, Slovenia, P. 109, 1996.
99. V. Kapustianyk, B. Cristóvão, D. Osypiuk, Yu. Eliyashevskyy, Yu. Chornii, B. Sadovyi, Multiferroic properties of  $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$  solid solution, *Abstracts of X Intern. Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems"*, Uzhhorod, Ukraine, P. 59, 2021.
100. O. Kahn, *Molecular Magnetism*. New York: VCH Publishers, 1993, 380 p.
101. A. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, New York: John Wiley and Sons, 1988, 1455 p.
102. V. Kapustianyk, S. Semak, P. Yonak, B. Kundys, Yu. Chornii. Magnetodielectric Effect in a New Multiferroic Crystal of Tetraethylammonium Tetrahalogenocobaltate, *Abstracts of XI-th Intern. Scient. and Pract. Conf. on Electronics and Information Technologies (ELIT-2019)*, Lviv, P. 268 -271, 2019.

103. V. B. Kapustianik, I. I. Polovinko, S. A. Sveleba, O. G. Vlokh, Z. A. Bobrova, V. M. Varikash, Manifestation of Phase Transitions in the Optical and Spectral Properties of  $(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2 \text{MeCl}_4$  (Me = Cu, Co, Zn, Mn, Cd) Crystals, *Phys. Stat. Solidi (a)*, V. 133, P. 45-49, 1992.
104. S. Sveleba, V. Mokryi, I. Polovinko, V. Zhmurko, V. Kapustianik, J. Stankowski, Z. Trybula, W. Kempinski, Phase transitions in  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MeCl}_4$  (Me = Cd, Zn, Cu) crystals, *Phase Transitions*, V. 46, P. 245-256, 1994.
105. W.-Q. Liao, G.-Q. Mei, H.-Y. Ye, Y.-X. Mei, Y. Zhang, Structural Phase Transitions of a Layered Organic–Inorganic Hybrid Compound: Tetra (cyclopentylammonium) Decachlorotricadmate(II),  $[\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ , *Inorg. Chemistry*, V. 53, P. 8913-8918, 2014.
106. G.-Q. Mei, W.-Q. Liao, Structural phase transitions coupled with prominent dielectric anomalies and dielectric relaxation in a one-dimensional organic–inorganic hybrid compound  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{NS}][\text{CdCl}_3]$ , *Journ. of Materials Chemistry C*, V. 3, P. 8535- 8541, 2015.
107. Y. Lu, Z. Wang, H. P, Chen, J.-Z. Ge, High temperature structural phase transition and dielectric relaxation in an organic–inorganic hybrid compound: (4-methylpiperidinium) $\text{CdCl}_3$ , *Cryst. Eng. Comm*, V. 19, P. 1896-1901, 2017.
108. Q. Ji, L. Li, S. Deng, X. Cao, H.P. Chen, High switchable dielectric phase transition originating from distortion in inorganic–organic hybrid materials  $(\text{H}_2\text{dabco}-\text{C}_2\text{H}_5) [\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$  (M = Co, Zn), *Dalton Transactions*, V. 47, P. 5630 - 5638, 2018.
109. M. S. Lassoued, A. Iassoued, M. S. M. Abdelbaky, S. Ammar, A. Ben Salah, A. Gadri, S. Garcia-Granda, Preparation, molecular structure, vibrational and photoluminescence study of a novel compound based chlorocadmate (II) material, *Journ. of Molec. Struct.*, V. 1165, P. 42-50, 2018.
110. Y. A. Izyumov, V.N. Syromyatnikov, Phase Transitions and Crystal Symmetry, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990, 443 p.

111. Yu. Chornii, V. Kapustianyk, Yu. Eliyashevskyy, R. Serkiz, Peculiarities of ferroelastoelectric domain structure and nanocrystals' growth on the surface of  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  crystal, *Abstracts of the Intern. Research and Practice Conf. "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021)*, Lviv, P. 293, 2021.
112. A. K. Tagantsev, L. Eric Cross, Jan Fousek, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*, New York: Springer, 2010, 822 p.
113. N. A. Loboda, V. B. Kapustianyk, Yu. I. Eliyashevskyy, B. Ya. Kulyk, R. Ya. Serkiz, Z. Czaplá, R. Ya. Biliak, Peculiarities of Domain Structure and the Formation Process of Nano- and Microcrystals on the Surface of  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]\text{Al}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  Single Crystals, *Journ. of Phys. Stud.*, V. 22, P. 2703:1-7, 2018.
114. I. M. Bolesta, I. N. Rovetskii, Z. M. Yaremko, I. D. Karbovnyk, S. R. Velgosh, M. V. Partyka, N. V. Gloskovskaya, V. M. Lesivtsiv, On the Mechanism of Nanostructure Growth on the Surface of  $\text{CdI}_2$  Crystals, *Ukr. J. Phys.*, V. 60, P. 1143-1149, 2015.
115. R. Jakubas, G. Bator, P. Ciapala, J. Zaleski, J. Baran, J. Lefebvre, Calorimetric, Dielectric, Infrared Spectra and Thermal Expansion Studies of Structural Phase Transitions in  $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_2\text{MX}_5$  (M=Sb, Bi; X=Cl, Br) Crystals, *Journ. of Phys.: Condens. Mat.*, V. 7, P. 5335 - 5350, 1995.
116. Y. Hamada, M. Tsuboi, M. Nakata, M. Tasumi, Infrared Spectrum of Isopropylamine, *Chemical Physics*, V. 125, P. 55-62, 1988.
117. D. Zeroka, J. O. Jensen, A. C. Samuels, Infrared Spectra of Some Isotopomers of Isopropylamine: A Theoretical Study, *Intern. Journ. of Quant. Chem.*, V. 72, P. 109-126, 1990.
118. J. R. Durig, J. J. Klaassen, I. D. Darkhalil, W. A. Herreboutb, J. J. J. Dom, B. J. van der Veken, Conformational and Structural Studies of Isopropylamine from Temperature Dependent Raman Spectra of Xenon Solutions and ab Initio Calculations. *Journ. of Molec. Struc.*, V. 1009, P. 30-41, 2012.

119. V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, D. Podsiadla, Yu. Eliyashevskyy, A. Kozdras, P. Demchenko, R. Serkiz, Manifestation of Phase Transitions in the Crystal Field Spectra of  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  Crystals, *Journ. of Phys. and Chem. of Solids*, V. 121, P. 210-218, 2018.
120. V. Kapustianyk, Y. Chornii, V. Rudyk, Z. Czapla, A. Nikolenko, Vibration Spectroscopy Study of New Ferroelastoelectric  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Doped with Copper, *Abstracts of VIII Intern. Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems"*, Uzhhorod, Ukraine, P. 77-80, 2019.
121. Ю. В.Чорній, В. Б. Капустяник, Дослідження фазових переходів в кристалі  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  методами молекулярної спектроскопії, *Тези доп. Міжнар. наук. конф. студентів і молодих науковців з теорет. та експ. фізики «ЕВРИКА»*, Львів, С. F5, 2019.
122. V. Kapustianyk, A. Batiuk, Z. Czapla, D. Podsiadla, O. Czupinski, Yu. Eliyachevskyy, V. Rudyk, Exciton–phonon Interaction and Raman Spectra of  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  Crystals, *Phys. Stat. Solidi (b)*, V. 241, P. 2620 - 2628, 2004.
123. N. Narasimlu, K. Sivakumar, G. S. Sastry, Spectroscopic and Transport Properties of  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  Single Crystal, *Cryst. Res. Technol.*, V. 31, P. 385-389, 1996.
124. V. B. Kapustianyk, Manifestations of Incommensurate Modulation in the Spectral Properties of  $\text{A}_2\text{MeCl}_4$  Type Crystals. *Phys. Stat. Sol. B*, V. 207, P. 509-520, 1997.
125. V. Kapustianyk, S. Semak, P. Demchenko, I. Girnyk, Yu Eliyashevskyy, Phase transitions and temperature changes of the optical absorption edge in  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CoCl}_4$  layered crystal, *Phase Transitions*, V. 91, P. 715- 723, 2018.
126. V. Kapustianik, Y. Korchak, V. Bazhan, Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge in  $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuCl}_4$  Crystals, *Phys. Stat. Sol. B*, V. 218, P. 583-590, 2000.

127. M. L. Bansal, V. C. Sahni, A. P. Roy, Raman Study of  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – I: Dynamics and Structure in Low Temperature Phase, *Journ. of Phys. and Chem. of Solids*, V. 40, P. 109-120, 1979.
128. I. R. Beattie, T. R. Gilson, G. A. Ozin, Single-crystal Raman Spectroscopy of 'Square-planar' and 'Tetrahedral'  $\text{CuCl}_4^{2-}$  Ions, of the  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  Ion, and of  $\text{CuC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Journ. of Chem. Soc. A: Inorg., Phys., Theor.*, V. 0, P. 534-541, 1969.
129. С. Гірняк, С. Семак, В. Капустяник, Ю. Чорній, М. Рудко, Спектри поглинання та електрон-фононна взаємодія сегнетоеластоелектрика тетрахлоркупрату амонію дигідрату, *Тези доп. Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теорет. та експер. фізики «ЕВРИКА-2021»*, Львів, С. В1, 2021.
130. M. Slaboszewska, Z. Tylczynski, A. Pietraszko, Asror D. Karae, Thermal, Dielectric, Elastic and Optical Properties of  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Crystal and Related Compounds, *Ferroelectrics*, V. 302, P. 55-58, 2004.
131. Ю. Чорній, В. Капустяник, С. Семак, М. Рудко, А. Васьків, Температурна еволюція абсорбційних спектрів сегнетоеластоелектрика тетрахлоркупрату амонію дигідрату, *Тези доп. Міжнар. конф. молодих учених та аспірантів*, Ужгород, С. 74, 2021.
132. V. B. Kapustianik, V. V. Bazhan, Y. M. Korchak, Electronic Spectra and Crystal Structure of the Layered Compounds  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$  ( $n = 2, 3$ ) in the Region of Their Phase Transitions, *Phys. Stat. Solidi (b)*, V. 234, P. 674-688, 2002.
133. A. R. Lim, S. H. Kim, Structural changes, thermodynamic properties,  $^1\text{H}$  magic angle spinning NMR, and  $^{14}\text{N}$  NMR of  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *Royal Soc. Chemistry Adv.*, V. 8, P. 6502-6506, 2018.
134. Bhakay-Tamhane, S. A. Sequeira, Chidambaram, Disorder of Ammonium Ions in Diammonium Tetrachlorocuprate Dihydrate,  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : A High-Precision Neutron Diffraction Study, *Acta Cryst.*, V. B36, P. 2925- 2929, 1980.

135. D. Cortecchia, D. Cortecchia, H.A. Dewi, J. Yin, A. Bruno, S. Chen, T. Baikie, P.P. Boix, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, C. Soci, N. Mathews, Lead-Free  $\text{MA}_2\text{CuCl}_x\text{Br}_{4-x}$  Hybrid Perovskites, *Inorg. Chem.*, V. 55, P. 1044 - 1052, 2016.
136. A. Arramel, A. D. Fauzi, X. Yin, C. S. Tang, M. H. Mahyuddin, M. F. Sahdan, M. Aminah, D. Onggo, G. Shukri, C. Diao, H. Wang, M. D. Birowosuto, A. T. S. Wee, A. Rusydi, Ligand size effects in two-dimensional hybrid copper halide perovskites crystals, *Commun Mater.*, V. 2, P. 1-12, 2021.
137. J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *The Journal of Chemical Physics*, V. 118, P. 8207-8215, 2003.
138. О. Г. Влох, В. Б. Капустянык, И. А. Мыхалына, С. А. Свелеба, И. И. Половинко, Е. Ф. Андреев, В. М. Варикаш, Л. А. Шувалов, Спектральные исследования сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , *Кристаллография*, Т. 36, С. 919-924, 1991.
139. Ю. В. Чорній, В. Б. Капустянык, С. І. Семак, Вплив розмірних ефектів на термохромні властивості мікро- і нанокомпозитів на основі кристалів  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  (DEACC), *Тези доп. Школи-конф. молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019)*, Ужгород, С. 120-121. 2019.
140. Ю. В. Чорній, С. І. Семак, В. Б. Капустянык, Термохромні нано- та мікрокомпозити на основі кристалів  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$ , *Тези доп. Міжнар. конф. молодих вчених та аспірантів*, Ужгород, С. 72, 2021.
141. V. Kapustianyk, Yu. Chornii, S. Semak, Impact of Size Effects on the Thermochromic Properties of Nano- and Microcomposites Based on  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$  Crystals, *Abstracts of XXII Intern. Sem. on Physics and Chemistry of Solids*, Lviv, Ukraine, P. 94, 2020.

142. I. Oral, H. Guzel, G. Ahmetli, Measuring the Young's modulus of polystyrene-based composites by tensile test and pulse-echo method, *Polymer Bulletin*, V. 67, P. 1893–1906, 2011.
143. W. Simchareona, T. Amnuaikita, P. Boonmea, W. Taweepredab, W. Pichayakorna, Characterization of Natural Rubber Latex Film Containing Various Enhancers, *Procedia Chemistry*, V. 4, P. 308 – 312, 2012.



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

### *Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації*

1. Капустяник В. Вплив легування на температурну еволюцію оптичного краю поглинання в новому сегнетоеластоелектрику  $((\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3)_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  / В. Капустяник, П. Йонак, Р. Серкіз, **Ю. Чорній**, З. Чапля // *Журнал фізичних досліджень* – 2019. – Т.23, № 3. – С. 3703. – 8 с. (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень оптико-спектральних властивостей отриманих кристалів, формулювання основних положень та висновків*).
2. Kapustianyk V. Infrared Spectroscopic Study of Phase Transitions in New Ferroelastoelectric  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Crystal Doped with Copper / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, Z. Czaplа, O. Czupinski // *Journal of Physical Studies*. – 2020. – V. 24, No. 3. – Art. 3703. – 8 p. DOI: 10.30970/jps.24.3703 (*Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень оптико-спектральних властивостей отриманих кристалів та порівняльного аналізу вихідних та легованих кристалів, участь у формулюванні основних положень та висновків*).
3. Kapustianyk V. Vibration Spectroscopy Study of Ferroelastoelectric  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Doped with Copper / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, V. Rudyk, Z. Czaplа, R. Cach, O. Kolomys, B. Tsykaniuk // *Acta Physical Polonica A*. – 2020. – V. 138, No. 3. – Art. 488 – 9 p. DOI: 10.12693/APhysPolA.138.488 (*Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень спектральних властивостей отриманих кристалів та порівняльного аналізу результатів для кристалів з різними концентраціями домішки, участь у формулюванні основних положень та висновків*).

4. Kapustianyk V. Thermochromic Properties of Nano- and Microcomposites Based on  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$  Crystals / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, S. Semak // *Journal of Physical Studies*. – 2020. – V. 24, No. 4. – Art. 4707. – 7 p. DOI: 10.30970/jps.24.4707 (*Особистий внесок здобувача: синтез нано- та мікрокомполітів, проведення експериментальних досліджень оптико-спектральних властивостей отриманих композитів, формулювання основних положень та висновків*).
5. Kapustianyk V. Structure and Magnetic Properties of  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  Crystals / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, P. Demchenko, E. Khatsko // *Journal of Physical Studies*. – 2021. – V. 25, No. 2. – Art. 2701. – 4 p. DOI: 10.30970/jps.25.2701 (*Особистий внесок здобувача: вирощування кристалів, участь у проведенні експериментальних досліджень магнітних властивостей отриманих кристалів, порівняльний аналіз структурних даних, участь у формулюванні основних положень та висновків*).
6. Kapustianyk V. Domain Structure and Peculiarities of Surface Morphology of  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Ferroelastoelectrics / V. Kapustianyk, **Yu. Chornii**, Z. Czapla, Yu. Eliyashevskyy, D. Podsiadła, R. Serkiz // *Acta Physica Polonica A*. – 2021. – V. 140, No. 1. – Art. 58. – 6 p. DOI: 10.12693/APhysPolA.140.58 (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень морфології поверхні та доменної структури отриманих кристалів, формулювання основних положень та висновків*).
7. Kapustianyk V. Magnetic and Ferroelectric Properties of New Potential Magnetic Multiferroic  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$  / V. Kapustianyk, B. Cristóvão, D. Osypiuk, Yu. Eliyashevskyy, **Yu. Chornii**, B. Sadovyi // *Acta Physica Polonica A*. – 2021. – V. 140, No. 5. – Art. 450. – 5 p. DOI: 10.12693/APhysPolA.140.450 (*Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень магнітних та діелектричних властивостей отриманих кристалів, участь у формулюванні основних положень та висновків*).

8. Капустяник В. Вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на температурну еволюцію оптичного краю поглинання кристалів тетрахлоркупрату амонію дигідрату / В. Капустяник, С. Семак, **Ю. Чорній** // *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* – 2021. –Т. 58. – С. 85. – 13 с. DOI: 10.30970/vph.58.2021.85 (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень оптико-спектральних властивостей отриманих кристалів, аналіз отриманих даних, формулювання основних положень та висновків*).
9. Kapustianyk V. Manifestation of the ferroelastoelectric phase transition in the absorption spectra of  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  crystals / V. Kapustianyk, S. Semak, **Yu. Chornii**, O. Bovgyra, M. Kovalenko // *Physica B: Cond. Matter.* – 2022. – V. 639. – P. 413929. – 10 p. DOI: 10.1016/j.physb.2022.413929 (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень оптико-спектральних властивостей отриманих кристалів, аналіз отриманих даних, участь у формулюванні основних положень та висновків*).

### **Патенти**

10. Патент на корисну модель № 150189 Україна, МПК G02F 1/00, C08L 33/00 Спосіб отримання композитного матеріалу з покращеними термохромними властивостями. Скальський В. Р. (UA); Семак П.М. (UA); Капустяник В. Б. (UA); Семак С. І. (UA); Чорній Ю. В. (UA). № u202104493 Заявл. 03.08.2021 р. Опубл. 12.01.2022, Бюл. №2. Власники: Фізико-механічний інститут імені Г. В. Карпенка НАН України, ЛНУ імені Івана Франка. (*Особистий внесок здобувача: синтез мікрокомполітів, проведення експериментальних досліджень їхніх оптико-спектральних властивостей та порівняльної характеристики з даними для прототипа*).
11. Заявка u202107212 Україна, МПК G01R 33/02, G01R 27/26. Ємнісний датчик магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту. Капустяник В. Б. (UA); Семак С. І. (UA); **Чорній Ю. В.** (UA). № u202107212 Заявл. 13.12.2021. Заявник та власник ЛНУ імені Івана

Франка. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень магнітних властивостей отриманих зразків та проведення порівняльної характеристики з даними для прототипа).*

***Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації***

12. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В. Б. Дослідження фазових переходів в кристалі  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  методами молекулярної спектроскопії // Тези доп. Міжнародної наукової конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2019», Львів, 14-16 травня 2019, С. С. F5 *(усна доповідь)*.
13. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В. Б., Семак С. І. Вплив розмірних ефектів на термохромні властивості мікро- і нанокомпозитів на основі кристалів  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  (DEACC) // Тези доп. Школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019), Ужгород, 27-31 травня 2019, С. 120-121 *(усна доповідь)*.
14. Kapustianyk V., **Chornii Yu.**, Rudyk V., Czaplа Z., Nikolenko A. Vibration Spectroscopy Study of New Ferroelastoelectric  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  Doped with Copper // Abstracts of VIII International seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems», Uzhhorod, October 29-30, 2019, P. 77-80 *(стендова доповідь)*.
15. Kapustianyk V., **Chornii Yu.**, Semak S. Impact of Size Effects on the Thermochromic Properties of Nano- and Microcomposites Based on  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$  Crystals // Abstracts of XXII International Seminar on - Physics and Chemistry of Solids, Lviv, June 17-19, 2020, P. 94 *(стендова доповідь)*.
16. Гірняк С. І., Семак С. І., Капустяник В. Б., **Чорній Ю. В.**, Рудко М. С. Спектри поглинання та електрон-фононна взаємодія сегнетоеластоелектрика тетрахлоркупрату амонію дигідрату // Тези доп. Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2021», Львів, 18-20 травня 2021, С. В1 *(усна доповідь)*.

17. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В. Б. Магнітні властивості антиферомагнетика  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  // Тези доп. Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2021», Львів, 18-20 травня 2021, С. С8 (*усна доповідь*).
18. **Чорній Ю. В.**, Семак С. І., Капустяник В. Б. Термохромні нано- та мікрокомпозити на основі кристалів  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CuCl}_4$  // Тези доп. Міжнародної конференції молодих вчених та аспірантів, Ужгород, 26-28 травня 2021, С. 72 (*усна доповідь*).
19. **Чорній Ю. В.**, Капустяник В. Б., Семак С. І., Рудко М. С., Васьків А. П. Температурна еволюція абсорбційних спектрів сегнетоеластоелектрика тетрахлоркупрату амонію дигідрату // Тези доп. Міжнародної конференції молодих вчених та аспірантів, Ужгород, 26-28 травня 2021, С. 74 (*усна доповідь*).
20. **Chornii Yu.**, Kapustianyk V., Eliyashevskyy Yu., Serkiz R. Peculiarities of ferroelastoelectric domain structure and nanocrystals' growth on the surface of  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  crystal // Abstracts of the International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2021), Lviv, August 25-27, 2021, P. 293 (*стендова доповідь*).
21. Kapustianyk V., Cristóvão B., Osypiuk D., Eliyashevskyy Yu., **Chornii Yu.**, Sadovyi B. Multiferroic properties of  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$  solid solution // Abstracts of X International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems», Uzhhorod, October 26-27, 2021, P. 59 (*стендова доповідь*).

*Відомості про представлення результатів дисертації на конференціях особисто здобувачем*

**Усні доповіді:**

- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2019». – Львів, Україна, 2019;
- Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (СМФХТ – 2019). – Ужгород, Україна, 2019;
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2021». – Львів, Україна, 2021;
- Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів. – Ужгород, Україна, 2021;

**Стендові доповіді:**

- VIII International seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, Ukraine, 2019;
- XXII International Seminar on -Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, Ukraine, 2020;
- The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2021). – Lviv, Ukraine, 2021;
- X International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, Ukraine, 2021.