

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

**Йонак Павло Казимирович**



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

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

**01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків**  
10 Природничі науки

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ 2019

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор **Капустяник Володимир Богданович**, завідувач кафедри фізики твердого тіла, директор Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор **Грабар Олександр Олексійович**, професор кафедри фізики напівпровідників Ужгородського національного університету, м. Ужгород.

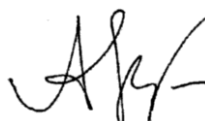
доктор фізико-математичних наук, професор **Мягкота Степан Васильович**, завідувач кафедри фізики та інженерної механіки Львівського національного аграрного університету, м. Дубляни.

Захист відбудеться «04» грудня 2019 р. о 15<sup>00</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 у Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005 м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці <http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij>.

Автореферат розіслано «\_\_» листопада 2019 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
докт. фіз.-мат. наук, професор



А.А. Ровенчак

**Актуальність теми.** Фероїки з органічними катіонами, зокрема, кристали груп  $A_2BX_4$  і  $ABX_3$ , в яких катіоном А слугує алкіламонієва група, є зручними модельними об'єктами для вивчення природи фізичних явищ, пов'язаних з ізоморфним заміщенням катіонів і аніонів. Насамперед це зумовлено широкими можливостями варіації структури органічного комплексу при різних ступенях заміщення атомів водню в групі амонію радикалом алкілу  $C_nH_{2n+1}$ , який, в свою чергу, може змінюватися від простішого до складнішого: метил  $CH_3 \rightarrow$  етил  $C_2H_5 \rightarrow$  пропіл  $C_3H_7 \rightarrow$  тощо. Внаслідок відмінності хімічного складу, розмірів і симетрії органічних катіонів перелічені сполуки відзначаються помітною різноманітністю фізичних властивостей і послідовностей фаз. Враховуючи цю різноманітність та широкий спектр використання у пристроях функціональної електроніки, оптоелектроніки, лазерної техніки, актуальним є дослідження цієї родини кристалів. Доволі перспективним є вивчення кристалів, які містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів. Вони можуть слугувати ефективними зондами при вивченні особливостей структури і фізичних властивостей та впливу на них зовнішніх факторів із застосуванням спектроскопічних методів.

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

**Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.** Ця робота виконана у лабораторіях кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету, Науково-навчального центру «Фрактал» та Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка. Значну частину результатів отримано в рамках виконання держбюджетних тем Нт-10П «Багатофункціональні монокристалічні, композитні і наноструктуровані матеріали на основі широкозонних фосфорів і фероїків» (номер державної реєстрації №0115U003254, 2015-2016 рр.), Нт-31П «Інженерія багатофункціональних композитних наноструктурованих матеріалів для електроніки і лазерної техніки» (номер державної реєстрації №0116U001540, 2016-2017 рр.) та Нт-72П «Нове покоління мультифероїків, композитних і наноструктурованих матеріалів для функціональної електроніки і фотоніки» (номер державної реєстрації №0118U003608, 2018-2020 рр.), за якими автор працював як виконавець.

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

**Об'єктами дослідження** є кристали  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  (ІРАСС),  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  (ІРАССС),  $((\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoClBr}_3$  (ТЕАССВ),  $(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2\text{CoCl}_4$  (DMAСС).

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

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

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

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

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

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

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

**Практичне значення одержаних результатів.** З практичної точки зору важливо, що часткове ізоморфне заміщення іона металу Me може бути використане для цілеспрямованої модифікації оптичних, магнітоелектричних і сегнетоелектричних властивостей кристалів групи  $A_2MeX_4$ .

В роботі запропонований програмний пакет для інтерпретації абсорбційних спектрів, який можна використовувати як альтернативу іншим складнішим методам структурного аналізу для визначення параметрів структури хромофорних груп у кристалах групи  $A_2MeX_4$ .

**Особистий внесок здобувача.** Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Капустяником В.Б. Ідеї та методи вирішення наукових задач обговорювались з науковим керівником. Результати отримано здобувачем особисто або при його безпосередній участі. Професор Чапля З. надав допомогу у вирощуванні кристалів ІРАССС, доц. Еліяшевський Ю. І. – у проведенні досліджень доменної структури, а зав. лаб. Серкіз Р. Я. – у визначенні елементного хімічного складу цих монокристалів. В спільних роботах внесок автора в отриманні результати є переважаючим і полягає у:

- для статті [1] – обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, участі у написанні статті;

- для статті [2] – проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті;

- для статті [3] – проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.

- для статті [4] – обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.

- для статті [5] – підготовці зразків до експерименту, проведенні експерименту, аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні статті.

- для програмного пакета [6] – розробці та розширенні кількості платформ.

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

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

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

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

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

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

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

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

**Структура і обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 140 сторінок, включаючи 52 рисунки, 3 таблиці та 2 додатки. У роботі використано 92 бібліографічні посилання.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** до дисертації обґрунтовано актуальність і доцільність проведеного дослідження, вказано на зв'язок виконаних досліджень з держбюджетними науковими програмами, які виконувались на кафедрі.

Сформульовано мету та основні завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність отриманих експериментальних результатів. Подано інформацію про публікації за матеріалами дисертації та апробацію результатів і висновків роботи. Обговорено структуру і обсяг дисертації.

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

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

Для автоматизованого запису спектрів поглинання використовували спектрофотометри типу Specord M40 та комп'ютеризований комплекс на основі монохроматора ЗМР-3. Дослідження структурних характеристик кристалів проводили методом порошкової X-променевої дифракції Рітвельда, при кімнатній температурі 297 К на дифрактометрі STOE STADI P в режимі пропускання. Дослідження морфології поверхні та доменної структури кристалів проводили за допомогою атомно-силового мікроскопа Solver-P47 у контактному та напівконтактному режимах роботи.

Дослідження частотної дисперсії діелектричних параметрів здійснювали в автоматичному режимі. Вимірювання дійсної частини діелектричної проникності здійснювали традиційним методом вимірювання ємності конденсатора, тоді як уявну частину визначали з провідності зразка. Залежно від частотної області вимірювань для цього використовували різні комп'ютеризовані пристрої: SR-850 Lock-in Amplifier (0,1 Гц÷10 кГц); RLC-метр Hewlett-Packard – 4192 A (1 кГц÷ 10 МГц), а також міст змінного струму P5083 (1Гц÷1 МГц). Для дослідження спонтанної поляризації в сегнетоелектричних кристалах використовували міст Соєра-Тауєра.

Магнітну сприйнятливість вимірювали з використанням комерційного магнетометра Quantum Design MPMS-3 у діапазоні температур 1,8-300 К та магнітних полях до 7 Т. Магнітне поле прикладали у напрямі, паралельному до полярної осі зразка.

**Третій розділ** присвячений дослідженню впливу ізоморфного катіон-аніонного заміщення на структуру і фазові переходи (ФП) у кристалах ІРАССС і ТЕАССВ.

За даними енергодисперсійного аналізу відносна концентрація Cu по відношенню до Cd в зразках ІРАССС становила  $0,6 \pm 0,1$  %. Дані рентгеноструктурного аналізу засвідчили, що складний аніон в ІРАССС складається з трьох «метал-галогенних» октаєдрів двох типів. I тип октаєдрів більше спотворений по осі z, у октаєдрах II типу відстані «метал-ліганд» в екваторіальній площині і по осі z – співмірні.

Температурні залежності теплоємності кристала ІРАССС (Рис 1.) засвідчили наявність ФП при температурах 358, 293 і 253 К (в режимі охолодження). ФП при 358 К є переходом першого роду з малим температурним гістерезисом ( $\Delta T = 1$  К). Отже, кристалам ІРАССС притаманна така послідовність фазових переходів:

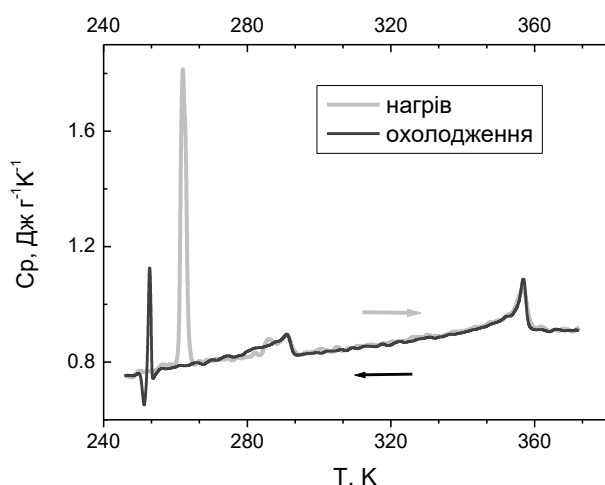
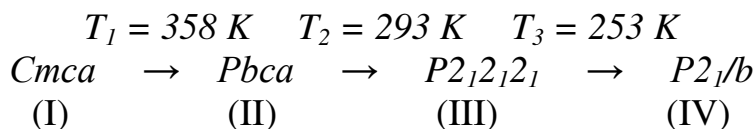


Рис.1. Температурна залежність теплоємності кристала ІРАССС.

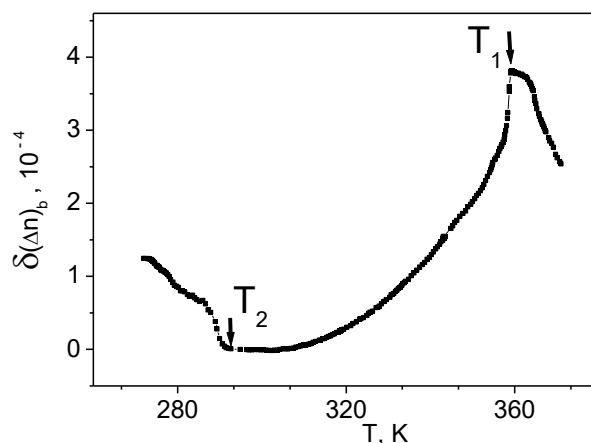


Рис. 2. Температурна залежність приросту лінійного оптичного дво-заломлення для кристала ІРАССС.

Для визначення роду переходу між фазами II і III на основі температурних залежностей приростів оптичного дво-заломлення (Рис. 2) використана термодинамічна теорія Ландау. Кристал ІРАССС розглядали як вторинний фероїк з сегнетоеластоелектричною фазою III. Для фазового переходу I роду розклад Ландау приросту вільної енергії, можна записати у вигляді:

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

де  $Q$  – параметр порядку,  $A$ ,  $B$  та  $C$  – коефіцієнти,  $T_c = T_2$  – температура фазового переходу. Шляхом мінімізації термодинамічного потенціалу (1), отриманий вираз для температурної залежності параметра порядку:

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

У нашому випадку кристал є двовісними у вихідній фазі, і тому лінійне двозаломлення у впорядкованій фазі буде визначатися як  $\Delta n_{ca} = \Delta n_{gb} + \delta(\Delta n)_b$ ,  $\delta(\Delta n) \sim Q^2(T)$  і  $g_{33} \sim Q(T)$  ( $\Delta n_{gb}$  – екстраполяція лінійного двозаломлення з фази II до фази III,  $\delta(\Delta n)_b$  – приріст лінійного двозаломлення, індукований у сегнетоеластоелектричній фазі III,  $g_{33}$  – компонента тензора гірації). Вважаючи, що внесок лінійного двозаломлення є переважаючим, можна зробити висновок, що відповідно до співвідношення (2) у випадку фазового переходу I роду показник ступеня у залежності  $\delta(\Delta n)_b$  від  $(T-T_c)$  має бути  $\beta=0,25$ . На основі аналізу подвійної логарифмічної залежності температурного приросту оптичного двозаломлення, було визначено, що  $\beta=0,354$ . Це є свідченням того, що при  $T_2 = 293$  К реалізується перехід першого роду, близький до другого роду.

Основною метою дослідження поверхні кристалів ІРАССС методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) було виявлення доменної структури у околі температури фазового переходу при  $T_2 = 293$  К. На зображенні, отриманому при температурі, нижчій за  $T_2$  (Рис.3), чітко видні паралельні лінії, які можна розглядати як доменні стінки. При нагріванні зразка до температур, вищих за  $T_2$ , доменна структура зникає.

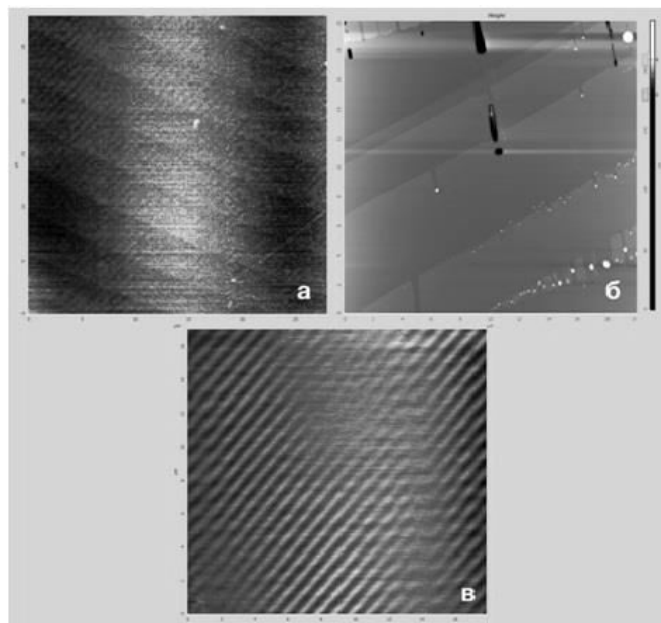


Рис.3. Зображення доменної структури різних зразків ІРАССС у фазі, що лежить нижче від  $T_2 = 293$  К, отримані: напівконтактним (а) та контактним (б, в) методами.

Таким чином, проведені методом АСМ дослідження підтвердили припущення про існування сегнетоеластоелектричної фази у кристалах ІРАССС. Вперше були візуалізовані відповідні домени.

Характер температурної еволюції доменної структури відповідає висновкам, зробленим на основі аналізу температурних залежностей приростів оптичного двозаломлення, згідно з якими перехід у сегнетоеластоелектричну фазу відбувається при  $T_2 = 293$  К. У цій фазі кристал володіє майже періодичною структурою з періодом порядку сотень нанометрів. Зважаючи на те, що сусідні домени повинні відрізнятися оптичними властивостями, зокрема, показником заломлення, такого роду структури потенційно можна використовувати як дифракційні ґратки. Варто також відзначити, що поверхня кристала теж періодично промодульована з амплітудою порядку 1 - 1,7 нм, що дає підстави віднести досліджувані матеріали до наноструктурованих систем.



У наступній частині розділу наведені дані досліджень електрофізичних і магнітних властивостей кристалів ТЕАССВ. Хід температурної залежності їхньої намагніченості (Рис. 4) і оберненої до намагніченості величини дозволив зробити припущення про існування ферімагнітного впорядкування при температурах, нижчих за  $T_{c1} = 8$  К. Додатковим підтвердженням існування магнітного впорядкування в кристалах ТЕАССВ є нелінійний вигляд залежності намагніченості від прикладеного магнітного поля  $M(H)$  при 5 К, тоді як при вищих температурах такі залежності є лінійними (див. Рис. 5.).

Варто відзначити, що на температурних залежностях діелектричної проникності кристалів ТЕАССВ в межах сегнетоелектричної фази нижче точки Кюрі спостерігається виконання закону Кюрі–Вейса:

$$\varepsilon' = \frac{C}{T - \theta}. \quad (3)$$

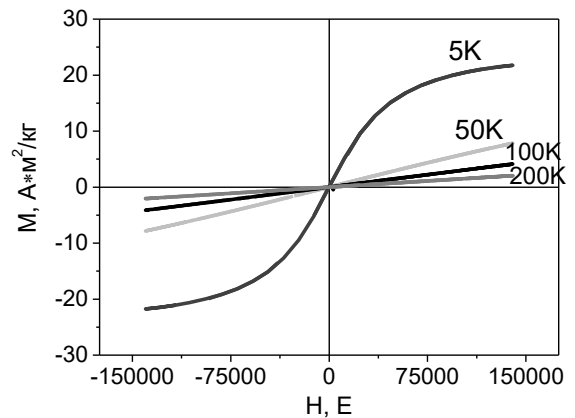
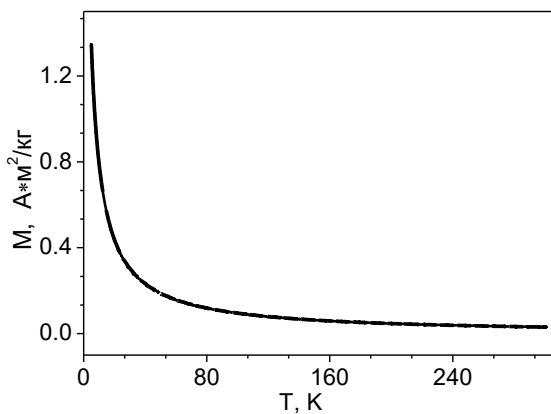


Рис. 4. Температурна залежність намагніченості кристалів ТЕАССВ.

Рис. 5. Залежності намагніченості кристалів ТЕАССВ від прикладеного магнітного поля, отримані при різних температурах.

На основі температурної залежності оберненої діелектричної проникності  $\varepsilon'$ , виміряної на частоті 100 кГц (Рис 6.), визначені константи закону Кюрі-Вейса:  $C = 234,2$  К та  $\theta = 258,5$  К. Зважаючи на те, що температура  $\theta$  практично збігається з положенням піка діелектричної проникності  $T_c$ , можна стверджувати, що мова іде про перехід II роду. Значення константи  $C$  дає підстави віднести його до ФП типу впорядкування. Водночас, відхилення поведінки температурної залежності діелектричної проникності від закону Кюрі-Вейса, яке спостерігалось вище від точки Кюрі, зумовлено істотним впливом діелектричного релаксаційного процесу, очевидно, дебаївського типу.

Температурна залежність спонтанної поляризації (Рис. 7) підтверджує існування сегнетоелектричної фази нижче від  $T_c$ .

Оскільки спонтанна електрична поляризація і магнітне впорядкування співіснують нижче від  $T_{c1} = 8$  К, кристали ТЕАССВ можна віднести до класу мультифероїків.

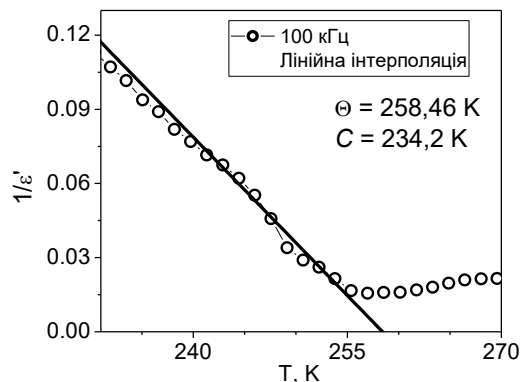


Рис. 6. Температурна залежність оберненої діелектричної проникності кристалів ТЕАССВ, отримана при нагріванні для частоти 100 кГц.

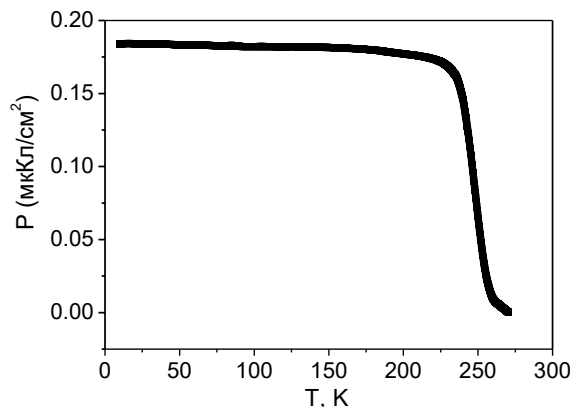


Рис. 7. Температурна залежність спонтанної поляризації кристалів ТЕАССВ, отримана при нагріванні.

**Четвертий розділ** присвячений дослідженню впливу ізоморфного заміщення іонів металу на оптико-спектральні властивості кристалів ІРАССС. Аналіз внутрішньоіонних електронних переходів засвідчив, що вони можуть проявлятися не тільки у видимій, але й у ближній ІЧ ділянці спектру (Рис. 8.). Виявлені смуги, які не спостерігалися у вихідних кристалах ІРАССС, що дає підстави віднести їх до внутрішніх переходів іонів міді. Асиметричні смуги у спектрах поглинання є сумою двох наборів контурів, які відносяться, відповідно, до мідь-галогенних октаедрів I і II типу. Причому октаедрам з більшим ступенем спотворення відповідають смуги більшої інтенсивності. Смуги *A*, *C* і *F* відносяться до комплексів типу I. Відповідно смуги *B*, *D* і *E* належать до октаедрів II типу.

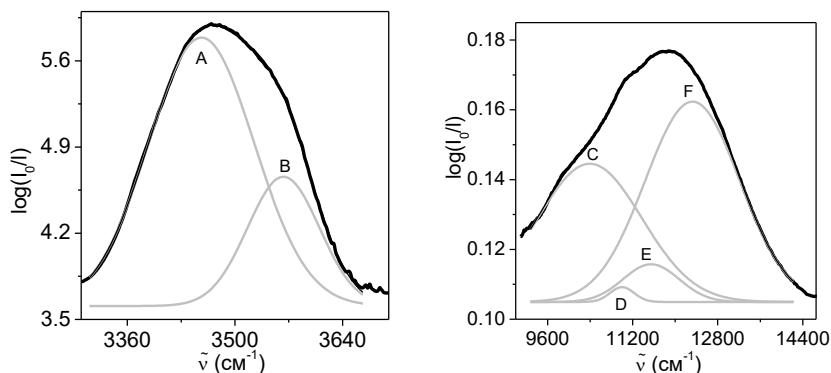


Рис. 8. Спектри поглинання кристалів ІРАССС при  $T = 293$  К в ІЧ та видимій областях, апроксимовані гаусіанами.

З метою аналізу структури хромофорних груп створено програмне забезпечення для інтерпретації абсорбційних спектрів. В основу побудови програмного пакета «CrysTool 2.0» лягла теорія кристалічного поля та

модель нормованих сферичних гармонік (НСГ). В розроблений програмний пакет входять модулі опрацювання вхідних даних, обчислення  $3j$  символів, розв'язку секулярних рівнянь та підгонки експериментальних даних до теоретичних. Також в склад програмного пакета входить низка допоміжних файлів, що містять табличні дані приведених матричних елементів.

За допомогою програмного пакета «CrysTool 2.0» зі спектрів отримано більш детальну інформацію про температурні зміни параметрів, які характеризують енергетичні стани та просторову будову хромофорних груп досліджуваних кристалів ІРАССС. Температурні залежності усереднених довжин зв'язків Cu–Cl в екваторіальній площині ( $a$  (Cu–Cl)) і аксіальному напрямі ( $b$  (Cu–Cl)) обчислені за допомогою пакета «CrysTool 2.0» (Рис. 9, 10), є найцікавішими з погляду вивчення особливостей кристалічної структури. Невеликі, але помітні аномалії значень  $a$ ,  $b$  та інших параметрів чітко вказують на точки ФП при  $T_1$  і  $T_2$ . Вони відображають зміну ступеня тетрагонального спотворення обох типів октаєдрів. У проміжній фазі II ( $T_1$ - $T_2$ ) октаєдр I характеризується мінімальним тетрагональним спотворенням, а октаєдрам II притаманне збільшення усіх метал-галогенних відстаней порівняно з іншими фазами.

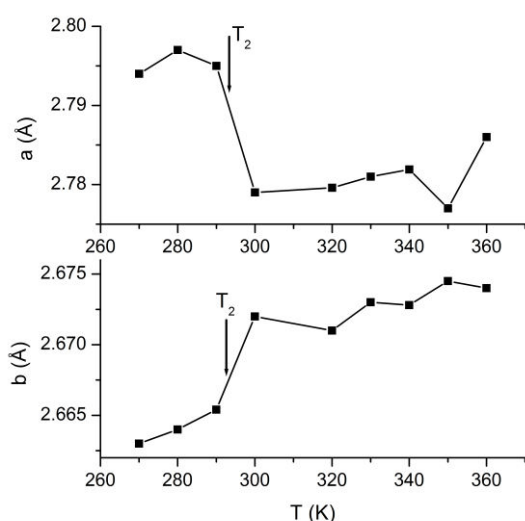


Рис. 9. Температурні залежності відстаней Cu–Cl для октаєдра I у екваторіальній площині ( $a$ ) і в аксіальному напрямі ( $b$ ) для ІРАССС.

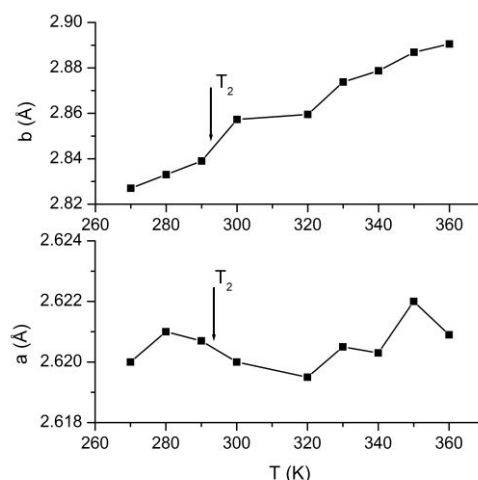


Рис. 10. Температурні залежності відстаней Cu–Cl для октаєдра II у екваторіальній площині ( $a$ ) і в аксіальному напрямі ( $b$ ) для ІРАССС.

Показано, що присутність домішки  $\text{Cu}^{2+}$  у кристалах ІРАССС істотно впливає на характер і силу електрон-фононної взаємодії (ЕФВ), і відповідно, на температурну еволюцію краю поглинання (КП). Для широкого кола сполук, у тім числі напівпровідників, органічних та іонних кристалів, поведінка низькоенергетичної ділянки КП описується емпіричним правилом Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left\{ \frac{\sigma(T)}{k_B T} (\hbar\omega - E_0) \right\}, \quad (4)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання,  $\alpha_0$ ,  $E_0$  – константи;  $\hbar\omega$  – енергія фотонів, а  $k_B$  – стала Больцмана. Параметр  $\sigma(T)$  характеризує ступінь розмиття КП. Така експоненціальна залежність, може бути зумовлена ЕФВ. У такому випадку параметр  $\sigma(T)$ , зазвичай, записують у вигляді:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2k_B T}{\hbar\omega_0} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}, \quad (5)$$

де безрозмірна величина  $\sigma_0$  – константа, пов'язана з константою ЕФВ;  $\hbar\omega_0$  – ефективна енергія фононів, що взаємодіють з фотонами.

На основі аналізу температурної еволюції спектрів поглинання з використанням співвідношення (4) і апроксимації температурної залежності параметра  $\sigma(T)$  розраховані ефективні частоти (хвильові числа) фононів, що беруть участь у формуванні краю, і константи  $\sigma_0$  для кристалів ІРАСС та ІРАССС (Табл.1). Показано, що низькоенергетичний край смуги перенесення заряду сформований з участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу. Водночас, край власного поглинання в обох кристалах формується або внутрішніми коливаннями метал-галогенного комплексу або скелетними чи трансляційними коливаннями органічного комплексу ІРА.

Таблиця 1. Параметри правила Урбаха для кристалів ІРАСС і ІРАССС.

	Температура [К]	$\ln\alpha_0$	$E_0$ , [eV]	$\tilde{\nu}_0$ , [см <sup>-1</sup> ]	$\sigma_0$	Ідентифікація фононів
ІРАСС $E  a$ (край власного поглинання)	255-294	19,9	6,40	485	0,535	C-C-N
	294-353	16,4	6,14	155	0,394	$\nu_2$ Me-Cl
ІРАССС $E  a$ (край власного поглинання)	255-293	11,9	6,06	157	0,247	$\nu_2$ Me-Cl
	293-355	-	-	-	-	
ІРАССС $E  c$ (край власного поглинання)	255-293	13,2	6,34	335	0,266	$\nu_3$ Me-Cl
	293-355	11,51	6,12	75	0,228	Граткові C-C-N
ІРАССС $E  a$ (край смуги перенесення заряду)	255-295	5,64	3,30	267	0,155	$\nu_1$ Cu-Cl
	293-355	5,49	3,28	338	0,164	$\nu_3$ Cu-Cl

Продемонстровано, що часткове заміщення іонів кадмію іонами міді супроводжується помітним зростанням сили ЕФВ, яка є обернено пропорційною до константи  $\sigma_0$ . На основі розрахованих значень  $\sigma_0$  край власного поглинання можна пов'язати з переходами  $C13p \rightarrow Cd5s$ .

**П'ятий розділ** присвячений вивченню впливу катіон-аніонного заміщення на структуру і оптико-спектральні властивості кристалів групи  $A_2CoX_4$ . Як видно з Рис 11, темно-синє забарвлення кристалів ДМАСС насамперед зв'язане з наявністю в їхньому спектрі поглинання потужних суг в області 13500-23000 см<sup>-1</sup>, які відповідають внутрішнім електронним

переходам конфігурації  $3d^7$  іона  $\text{Co}^{2+}$ . Розташування смуг поглинання є характерним для іона кобальту в тетраедричному оточенні. При вищих енергіях спостерігається різке збільшення коефіцієнта поглинання, яке можна віднести до краю смуги перенесення заряду ліганд-метал.

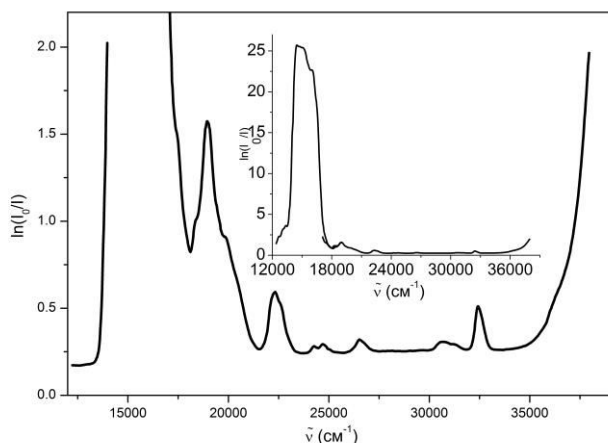


Рис. 11. Спектр поглинання кристала ДМАСС, отриманий при температурі 293 К.

На підставі наявних експериментальних даних про електронні переходи з використанням розробленого програмного пакета було визначено параметри теорії КрП і моделі НСГ, а також

параметри Рака для кристалів ДМАСС. Також було встановлено залежність величини кристалічного поля (КрП) від молекулярної маси органічного катіона у кристалах групи  $\text{A}_2\text{CoCl}_4$ . Ізоморфне заміщення органічного катіона істотно впливає на величину і симетрію КрП. Однак, при порівнянні кристалів необхідно враховувати не тільки розміри чи молекулярну масу катіона, але і його симетрію, а також особливості взаємодії з метал-галогенним комплексом. Структура кристалів з тетраалкіламін-катіоном складається з практично ізольованих органічних і метал-галогенних груп, що не мають істотного дипольного моменту. З іншого боку, в кристалах з диалкіламін-катіоном органічні групи асиметричні і володіють дипольним моментом. Більше того, вони зв'язані з іонами хлору водневими зв'язками  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ , які значною мірою впливають на деформацію метал-галогенного комплексу. Враховуючи сказане, доцільно аналізувати вплив ізоморфного заміщення у сполуках з одним типом організації кристалічної структури. Зокрема, можна зазначити, що при однаковій температурі  $Dq$  (ТЕАСС) <  $Dq$  (ТМАСС), а  $Dq$  (ДЕАСС) <  $Dq$  (ДМАСС). Отже, збільшення молекулярної маси органічного катіона при ізоморфному заміщенні в кристалах групи  $\text{A}_2\text{CoCl}_4$  супроводжується зменшенням величини КрП. Аналогічні наслідки спричинює і збільшення розмірів аніона (Табл. 2).

Таблиця 2. Енергетичні параметри кристалів групи  $\text{A}_2\text{CoCl}_4$ .

Кристал	$(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CoCl}_4$ (ДЕАСС)	$(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoCl}_4$ (ТЕАСС)	$(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ (ТЕАССВ-2)	$(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2\text{CoCl}_4$ (ДМАСС)	$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{CoCl}_4$ (ТМАСС)
	293К				314К
$Dq, \text{см}^{-1}$	450	330	190	472	513
$B, \text{см}^{-1}$	665	630	725	628	518
$C, \text{см}^{-1}$	2615	2545		2674	2712
$r, \text{Å}$	2,609	2,783		2,584	2,535

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

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

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

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

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

4. Показано, що низькоенергетичний край смуги перенесення заряду в кристалах ІРАССС сформований з участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу. Водночас, край власного поглинання у кристалах ІРАСС і ІРАССС формується або внутрішніми коливаннями метал-галогенного комплексу або скелетними чи трансляційними коливаннями органічного комплексу ІРА.

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

6. Встановлено відчутну залежність величин параметрів кристалічного поля та параметрів Рака від ізоморфного катіонного заміщення, зокрема, збільшення молекулярної маси органічного катіона при ізоморфному заміщенні в кристалах групи  $\text{A}_2\text{CoCl}_4$  супроводжується зменшенням величини  $\text{KpII}$ .

### Перелік основних опублікованих праць за темою дисертації

1. Magnetic and dielectric properties of  $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$  solid solution: A new potential multiferroic / V. Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak, B. Kundys // *Phys. Status Solidi B*. – 2015. – V. 252, No 8. – P.1778–1782.
2. Temperature evolution of the intra-ion absorption spectra of cobalt in  $(NH_2(CH_3)_2)_2CoCl_4$  crystals / V. Kapustianyk, V. Rudyk, P. Yonak // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2015. – V. 82, Issue 4. – P. 591-597.
3. Manifestation of phase transitions in the crystal field spectra of  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}:Cu$  crystals / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, D. Podsiadła, Yu. Eliyashevskyy, A. Kozdraś, P. Demchenko, R. Serkiz // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – V. 121. – P. 210-218.
4. Domain structure and birefringent properties of  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}:Cu$  crystals in the region of their phase transitions / V. Kapustianyk, Z. Czapla, V. Rudyk, Yu. Eliyashevskyy, P. Yonak, S. Sveleba // *Ferroelectrics*. – 2019. – V. 540, Issue 1. – P.212-221.
5. Influence of partial metal ion substitution on the temperature evolution of the optical absorption edge in  $((CH_3)_2CHNH_3)_4Cd_3Cl_{10}:Cu$  crystals / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, R. Cach // *Acta Physica Polonica A*. – 2019. – V.136, No 1. – P. 208-213.
6. Yonak P. Crystal Field Software / P. Yonak // [github.com](https://github.com/pavloyonak/crystalfield.git) – <https://github.com/pavloyonak/crystalfield.git>.
7. Діелектричні дослідження тонких плівок ZnO / П. Йонак, В. Капустяник, Ю. Еліяшевський, Б. Турко // Тези доп. Міжнар. конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, 18-20 травня 2011 року, Львів, Україна. – С. А.8.
8. Прояв модифікації метал-галогенного комплексу в абсорбційних спектрах кристалів  $((CH_3)_2CHNH_3)_4Cd_2CuCl_{10}$  / П. Йонак, В. Капустяник, Х. Біловус, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, З. Czapla // Тези доп. Міжнар. конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2014, 15-17 травня 2014 року, Львів, Україна. – С. 62.
9. Size effects in the thermochromic single crystals and nanocomposites / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, I. Kityk, S. Tkaczyk // *Abstracts of International Research and Practice Conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2014), 23-30 August 2014, Yaremche-Lviv, Ukraine.* – P.183.
10. Температурна еволюція абсорбційних спектрів кристалів  $((CH_3)_2CHNH_3)_4Cd_2CuCl_{10}$  в області фазових переходів / П. Йонак, В. Капустяник, В. Рудик, Ю. Еліяшевський, З. Czapla // Тези доп. V семінару «Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем». – Ужгород, Україна – 2015. – С.14-15.
11. Manifestation of phase transitions in the crystal field spectra of  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}:Cu$  crystals / V. Kapustianyk, P. Yonak, V. Rudyk, Z. Czapla, D. Podsiadła, Yu. Eliyashevskyy, A. Kozdraś, P. Demchenko, R. Serkiz // *Abstracts of V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, 18-20 September, 2018, Uzhhorod, Ukraine.* – P. 53.

## АНОТАЦІЯ

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

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

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

Розроблене програмне забезпечення, що дає змогу на основі оптико-спектральних даних визначати важливі фізико-хімічні параметри кристалів з комплексами іонів перехідних металів з довільною електронною конфігурацією при симетриях кристалічного поля  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{2v}$ . Встановлено, що наявність в сполучі ІРАССС іонів  $Cu^{2+}$  супроводжується помітним зміщенням температур фазових переходів. Структура  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}:Cu$  (ІРАССС) є близькою до структури «вихідного» кристала  $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$  (ІРАСС) без домішки міді. Отримані значення метал-галогенних відстаней корелюють з рентгеноструктурними даними. Вперше виявлено існування сегнетоеластоелектричної фази та істотний вплив легування іонами  $Cu^{2+}$  на електрон-фононну взаємодію і температурну еволюцію краю оптичного поглинання у кристалах ІРАССС. Показано, що низькоенергетичний край смуги перенесення заряду у цих кристалах сформований з участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу. Водночас, край власного поглинання в кристалах ІРАСС і ІРАССС формується або внутрішніми коливаннями метал-галогенного комплексу або скелетними чи трансляційними коливаннями органічного комплексу ІРА.

В кристалах  $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$  (ТЕАССВ) виявлене співіснування магнітного впорядкування та спонтанної поляризації при температурах, нижчих від  $T_{c1}=8$  К, що дає підстави віднести їх до мультифероїків. Встановлено, що величини параметрів кристалічного поля та параметрів Рака істотно залежать від ізоморфного катіонного заміщення, а саме збільшення молекулярної маси органічного катіона при такому заміщенні в кристалах групи  $A_2CoCl_4$  супроводжується зменшенням величини КрП.

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



## АННОТАЦИЯ

*Йонак П.К.* Модификация структуры и оптико-физических свойств кристаллов с металл-галогенными комплексами путем катион-анионного замещения – квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.10 «физика полупроводников и диэлектриков» (10 – Естественные науки). – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2019.

Цель работы заключается в исследовании влияния изоморфного замещения органических катионов и неорганических анионов на структуру, магнитные и оптико-спектральные свойства кристаллов, содержащих комплексы ионов переходных металлов, и разработке программного обеспечения для интерпретации их спектров оптического поглощения.

Разработано программное обеспечение, позволяющее на основе оптико-спектральных данных определять ряд важных физико-химических параметров кристаллов с комплексами ионов переходных металлов при симметриях кристаллического поля  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2d}$ ,  $C_{2v}$ . Установлено, что наличие в составе ИРАСС ионов  $\text{Cu}^{2+}$  сопровождается смещением температур фазовых переходов. Структура  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  (ИРАССС) близка к структуре «исходного» кристалла  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  (ИРАСС) без примеси меди. Полученные значения металл-галогенных расстояний коррелируют с рентгеноструктурными данными. Впервые обнаружено существование сегнетоэластоэлектрической фазы и существенное влияние легирования ионами  $\text{Cu}^{2+}$  на электрон-фононное взаимодействие и температурную эволюцию края оптического поглощения в кристаллах ИРАССС. Показано, что низкоэнергетической край полосы переноса заряда в этом кристалле сформирован с участием внутренних колебаний металл-галогенного комплекса. В то же время, край собственного поглощения в кристаллах ИРАСС и ИРАССС формируется внутренними колебаниями металл-галогенного комплекса либо скелетными или трансляционными колебаниями органического комплекса ИРА.

В кристаллах  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClVBr}_3$  (ТЕАССВ) обнаружено сосуществование магнитного упорядочения и спонтанной поляризации ниже  $T_{c1}=8$  К, что дает основание отнести их к мультиферроикам. Установлено, что величины параметров кристаллического поля и параметров Рака существенно зависят от изоморфного катионного замещения, а именно, увеличение молекулярной массы органического катиона при таком замещении в кристаллах группы  $\text{A}_2\text{CoCl}_4$  сопровождается уменьшением величины КРП.

**Ключевые слова:** мультиферроик, переходный металл, перенос заряда, оптическая спектроскопия, кристаллическое поле, электрон-фононное взаимодействия, правило Урбаха, домены, диэлектрик, поляризация.

## ABSTRACT

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

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

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

It was found that the structure of  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$  (IPACCC) is close to the structure of the initial  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$  (IPACC) crystal without copper adding. The anionic complex was found to possess a similar symmetry and consists of the three metal-halogen octahedra with different orientation of their axes relatively to the main crystallographic directions. As it follows from the analysis of the crystal field spectra, the intermediate phase II ( $T_2$ - $T_3$ ) is characterised by a less pronounced tetragonal distortion of the metal-halogen octahedra of type I, whereas the octahedra of type II are characterised by increasing of all metal-halogen distances in comparison with other phases. The values of the metal-ligand distances, obtained in our calculations, were found to be 1-5 % higher in comparison with the X-ray diffraction data for initial IPACC crystal. The reason for this difference consists in the statistical substitution of cadmium ions with copper in the investigated crystals.

On the basis of the performed investigations of the optical birefringence temperature increments at heating we detected the jump-like anomaly characteristic of the first order phase transitions in IPACCC crystals at  $T_1 = 358$  K and the second anomaly at  $T_2 = 293$  K. On the basis of the Landau theory analysis the phase transition at  $T_2 = 293$  K was related to the first order close to the second order one. Using the atomic force microscopy existence of the ferroelastoelectric phase in these crystals was revealed and the corresponding domain structure was visualized for the first time.

On the basis of the performed dielectric investigations of  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$  (TEACCB) crystals the anomaly of dielectric permittivity characteristic of the proper ferroelectric phase transition was observed at  $T_c = 258$  K. The dielectric dispersion observed in TEACCB solid solution first of all is connected with ordering of the distorted metal-halogen complexes. It has been found that TEACCB crystals are characterized by magnetic ordering below 8 K coexisting with the spontaneous polarization. This allows to relate these crystals to the multiferroics.

It was shown that the absorption spectra of IPACCC crystal obtained at room temperature for different polarizations of incident light are characterized by clear pleochroism of the absorption edge caused by distortion of  $\text{Cu}^{2+}$  ion

coordination. At lower energies the broad intense bands, connected with the internal transitions in  $\text{Cu}^{2+}$  ion, in the field of low symmetry were observed.

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

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

It has been found that parameters of Urbach's rule show anomalous behaviour at the phase transition point  $T_2$ . The anomalies are much more pronounced for IPACCC than in the case of IPACC crystal that implies more considerable corresponding change of EPI character for the crystals doped with copper. It has been also found that the low energy tail of the CT band in IPACCC is formed with participation of the internal vibrations of the metal-halogen complex. On the other hand, the low energy tail of the fundamental edge for both crystals is formed with participation of the internal vibrations of the metal-halogen complex or skeletal (or translational) vibration of IPA complex. It was also shown that partial metal ion substitution is followed by increasing of the EPI strength that is inversely proportional to  $\sigma_0$  constant. On the basis of the calculated values of  $\sigma_0$  the fundamental edge band for both IPACC and IPACCC crystals would be related to  $C13p \rightarrow Cd5s$  transitions.

The data obtained on the basis of analysis of the optical absorption spectra of  $\text{A}_2\text{CoX}_4$  type crystals using the crystal field theory and the normalized spherical harmonics model testify that  $\text{Co}^{2+}$  ions complexes in  $(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2\text{CoCl}_4$  (DMAACC) crystals are characterized by  $D_{2d}$  symmetry as a result of the tetrahedral field distortion.

It has been found that the Racah's and crystal field parameters considerably depend on the isomorphous cation substitution. Indeed, increasing of the organic cation mass in  $\text{A}_2\text{CoCl}_4$  crystals is followed by diminishing of the crystal field.

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