

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І.ФРАНКА

*На правах рукопису*

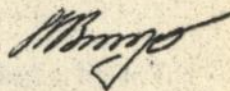
МОКРИЙ

ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ

ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ КОМПЛЕКСІВ НА  
ОПТИЧНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
МОНОКРИСТАЛІВ  
АЛКІЛАМІНГАЛОГЕНМЕТАЛАТІВ  
ПРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДАХ

01.04.10. - фізика напівпровідників та діелектриків

Автореферат дисертації  
на здобуття наукового ступеня кандидата  
фізико-математичних наук



Львів-1996

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00740261 (К)

AB 34.150

ЛННБ України ім. В. Стефаніка  
та Українському державному лісотехнічному університеті  
Міністерства освіти України

- Наукові керівники: - доктор фізико-математичних наук, професор  
**ПОЛОВИНКО Ігор Іванович**  
- кандидат фізико-математичних наук, професор  
**ВАЙДАНИЧ Василь Іванович**
- Офіційні опоненти: - доктор фізико-математичних наук, професор  
**РОМАНЮК Микола Олексійович**  
- доктор фізико-математичних наук  
**ХАЦЬКО Євген Миколайович**
- Провідна установа **Ужгородський державний університет**

Захист відбудеться "13" березня 1996 р. о 15<sup>15</sup> год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 04.04.08 при Львівському державному університеті ім.І.Франка за адресою:  
290005, м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Велика фізична аудиторія

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім.І.Франка, м.Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий "9" лютого 1996 р.

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

Вчений секретар  
Спеціалізованої вченої ради,  
доктор фізико-математичних наук, *Л. Блажівський*  
професор **Л.Ф. Блажівський**

AB - 3.4.150

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток фізики діелектриків, стимулює інтенсивні пошуки та дослідження сегнетоелектричних матеріалів в області їх фазових переходів (ФП). Симетричні аспекти ФП, розширення та розвиток уявлень про їх характер, термохромізм, стан електронної підсистеми, вплив аніон-катионної взаємодії на динаміку ґратки та її роль при ФП - ось далеко не повний перелік фундаментальних питань, відповіді на які цікавлять фізику діелектриків та напівпровідників.

З іншого боку, зацікавленість сегнетоелектриками та спорідненими матеріалами постійно зростає в зв'язку з широкими можливостями їх технічного використання в квантовій електроніці. Широко-смуговість і двовимірність електромагнітних коливань оптичного діапазону, доступність візуального сприйняття, електрична нейтральність фотонів найкращим чином сприяє використанню сегнетоелектриків як перспективних матеріалів для збереження, обробки та передачі масивів інформації, перетворення та реєстрації енергії. Цей перелік постійно розширюється, оскільки великі потенціальні можливості практичного використання сегнетоелектриків реалізовані далеко не повністю. Однак, неоднозначна поведінка конкретних фізичних параметрів вимагає врахування особливостей даних матеріалів при розробці кожного конкретного пристрою. З іншого боку, в нових сегнетоелектричних сполуках спостерігаються ефекти, які не вдається точно описати на основі наявних теоретичних моделей. Отже вивчення параметрів реальних кристалів при фазових переходах є також актуальним для розвитку нових теоретичних ідей.

Особливо ефективним є кристалохімічний підхід, який на основі аналізу наявних експериментальних даних дозволяє прогнозувати можливі фазові перетворення в синтезованих кристалах, а також виявляти емпіричні закономірності існування певної послідовності

кристалічних фаз, в залежності від особливостей структурних складових, що формують кристал. Тому доцільність вирощування з цієї метою нових кристалів, дослідження їх фізичних властивостей, узагальнення і вияв особливостей нових сполук по відношенню до вже відомих є безсумнівною.

Мета роботи: експериментальне встановлення кореляції між симетрією і параметрами органічного катіону в кристалах груп  $[\text{NH}_n(\text{C}_{2n+1})_{4-n}]_2\text{BX}_4$  та  $\text{NH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}\text{BX}_3$  з одного боку і послідовність фаз та їх властивостями з другого.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

- синтез та вирощування нових кристалічних фероїків груп  $\text{A}_2\text{BX}_4$  та  $\text{ABX}_3$  з алкіламонієвими катіонами;
- дослідження температурних залежностей спонтанних та індукованих двоазаломіючих властивостей кристалів в області їх ФП;
- вивчення доменної структури в сегнетоелектричних та сегнетоеластичних фазах;
- дослідження діелектричної проникливості, тангенсу діелектричних втрат та їх дисперсії в досліджуваних температурних інтервалах;
- вивчення температурної еволюції краю власного поглинання, а також дослідження спектрів поглинання кристалів у видимій та інфрачервоній областях;
- виявлення на основі аналізу отриманих експериментальних даних закономірностей виникнення послідовних фаз в кристалах груп  $\text{A}_2\text{BX}_4$  та  $\text{ABX}_3$ .

Вибір об'єктів досліджень. Для досліджень вибирались кристали як відомі, так і недостатньо вивчені, що володіють сегнетоеластичними, сегнетоелектричними та неспівмірними фазами. Кристалічні сполуки вказаних вище груп мають відносно просту хімічну фор-

му, що дозволяє прослідкувати зміну їх властивостей при заміні структурних елементів. Поєднання в кристалічній структурі органічного та неорганічного комплексів також викликає значний інтерес, оскільки самі органічні комплекси зазнають структурних перетворень при зовнішніх впливах. Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, досліджувані сполуки характеризуються розпорядкованістю органічних катіонів при кімнатній температурі, що передбачає можливість фазових перетворень при нижчих температурах. Розрізнені повідомлення про дані діелектричних та дилатометричних досліджень не дають змоги уявити цілісну картину структурних перетворень в цих кристалах. Мало також вивчена роль катіонного та аніонного заміщення на оптичні властивості досліджуваних кристалічних сполук. Тому в даній роботі істотно доповнено ці результати діелектричними вимірюваннями та проведено дослідження високочутливими оптичними методами.

Наукова новизна виконаної роботи полягає в наступному:

- вирошені та синтезовані монокристали  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ ,  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{ZnCl}_4$ ,  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_2\text{CoCl}_4$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CdCl}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-CdX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ), в тому числі,  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CoCl}_4$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{-BBr}_4$  ( $\text{B}=\text{Zn}, \text{Cd}$ ) та тверді розчини  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{BCl}_2\text{Br}_2$  ( $\text{B}=\text{Zn}, \text{Cu}$ ) отримані вперше;
- на основі досліджень двозаломлюючих, п'єзооптичних, діелектричних та спектральних властивостей вирошених кристалів вперше виявлено ряд нових, а також підтверджено існування раніше відомих фазових переходів, встановлено їх рід. Уточнено температурні області існування та природу окремих фаз. Для кристалу  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{ZnCl}_4$  вперше виявлено існування неспівмірної (НС) фази в температурному інтервалі 285-310 К;
- встановлено, що край фундаментального поглинання в більшості фаз досліджуваних кристалів підлягає емпіричному правилу Урба-

хв. Отримано ефективні частоти фононів, що приймають участь у формуванні країв власного поглинання, які корелюють в частотах, отриманими методами коливної спектроскопії;

- отримано фазові діаграми в координатах температура - механічне напруження (Т- $\sigma$ ) та температура - концентрація (Т-С), на яких виявлено полікритичні точки і вивчено оптичні властивості в околі цих точок;
- експериментально досліджено вплив заміщення катіонних і аніонних груп на послідовність фаз в кристалах груп  $\text{NH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}\text{BX}_3$  та  $[\text{NH}_n(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_{4-n}]_2\text{BX}_4$ . Встановлено закономірності впливу водневих зв'язків на температури ФП і природу окремих фаз.

Практична цінність роботи полягає у можливості використання результатів дослідження термохромного ефекту кристалу  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  для запису інформації. Запропоновано носій інформації на основі значної зміни і гістерезису коефіцієнта оптичного поглинання згаданого кристалу при ФП I-роду.

Основні положення, що вносяться на захист:

1. Експериментальні температурні залежності оптичного двозаломлення і п'єзооптичних коефіцієнтів при ФП в кристалах  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OX}_3$  (X=Cl, Br),  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{GdCl}_3$ ,  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{ZnCl}_4$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{BBr}_4$  (B=Zn, Gd),  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnCl}_2\text{Br}_2$ . Вигляд фазової діаграми температура - одновісне механічне напруження (Т- $\sigma$ ) і петель п'єзооптичного гістерезису кристалу  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnPt}_4$ .
2. Вплив поступового заміщення метильних груп на водень в кристалах ряду  $[\text{NH}_n(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_{4-n}]_2\text{BX}_4$  та  $\text{NH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}\text{BX}_3$  на ступінь впорядкування аніонних та катіонних структурних комплексів. Пониження імовірності виникнення неспівмірної модуляції та підвищення температур ФП із зростанням кількості атомів водню в елементарній комірниці. Підвищення температур фазових переходів при збільшенні розміру метал-галогенного комплексу в твердих.

роччинах  $[N(C_2H_5)_4]_2BGl_{4-x}Br_x$  ( $B=Co, Zn, Cu$ ).

3. Зумовленість принципової відмінності між послідовностями фаз в кристалах груп  $ABX_3$  і  $A_2BX_4$  змінюв оточення іону металу (в тетраедричного в  $A_2BX_4$  на ланцюги октаедрів в  $ABX_3$ ).
4. Зв'язок пониження величин діелектричних констант і поступового зникнення діелектричної дисперсії в околі ФП досліджуваних кристалів із впорядкуванням органічних комплексів в структурі.
5. Результати експериментального та теоретичного аналізу температурної еволюції краю власного поглинання в кристалах  $[N(C_2H_5)_4]_2BBr_4$  ( $B=Zn, Cd$ ),  $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CuCl_4$ ,  $N(OH_3)_4CdCl_3$ ,  $[NH(CH_3)_3]_2ZnCl_4$ . Підтвердження невиконання правила Урбаха в неспівмірній фазі на прикладі кристалу  $[NH(CH_3)_3]_2ZnCl_4$ . Особливості параметрів  $E'$  і  $b(T)$  при фазових переходах. Кореляція частоти ефективного фонона отриманої з аналізу краю поглинання і даними, отриманими методами коливної спектроскопії.

Апробація роботи. Результати викладені в дисертації, доповідались і обговорювались на Українсько-Французькому симпозиумі "Конденсовані матеріали: наука і промисловість" (Львів, 1993 р.), II Семінарі СНД-СНВ по сегнетоелектриках (С.-Петербург, 1992 р.), I Рад.-Польському симпозиумі по фізиці сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (Львів, 1990 р.), II Республіканській конференції "Фізика твердого тіла та нові області її застосування" (Караганда, 1990 р.), Республіканській науково-технічній конференції "Параметрична кристалооптика та її застосування" (Карпати, 1990 р.), Двілейній науковій конференції, присвяченій 40-річчю фізичного факультету ЛДУ ім. І.Франка (Львів, 1993 р.).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 15 праць. Основні з них приводяться в списку публікацій. Подано заявку на патент України.

Особисто автором синтезовано та вирощено досліджувані кристали. На основі отриманих експериментальних результатів, автором встановлено закономірності виникнення певної послідовності фаз в кристалах групи  $A_2BX_4$ , пояснено роль структурних мотивів  $(NH_n(C_mH_{2m+1})_{4-n})_2$ ,  $BX_4$  та  $BX_3$  у фізичних властивостях спостережуваних фаз та при ФП, виконано розрахунки на ЕОМ. Основні положення, які виносяться на захист, та висновки дисертаційної роботи належать автору. В роботах автора, опублікованих в співавторстві, науковим керівникам належить постановка завдання та спільна інтерпретація отриманих результатів. Вимірювання температурних залежностей оптичних та діелектричних властивостей проводились у співпраці з кандидатом фіз.-мат.наук, асистентом Капустяником В.Б. і кандидатом фіз.-мат.наук, ст.наук. співробітником Свелебов С.А.

Структура і об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, висновку, додатку, 23 таблиць та бібліографії (119 назв). Вона викладена на 176 сторінках. З них 164 сторінки машинописного тексту, 82 рисунки (рисунки наводяться по тексту).

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність теми, визначена мета і завдання роботи, відзначена наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, подані основні положення, що виносяться на захист, описано структуру дисертації.

Перший розділ має оглядовий характер. В ньому проаналізовано різні варіанти класифікації сполук типу  $A_2BX_4$  по принципу співвідношення геометричних розмірів катіонів і аніонів. Показано, що наведені закономірності дають дещо розмиті границі класифікації, оскільки не в'яховують симетрії органічної групи, симетрію метал-галогенного комплексу та наявність і структуру сітки водневих

зв'язків. Запропоновано розглядати досліджені кристалічні фероїки типу  $[\text{NH}_n(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_{4-n}]_2\text{BX}_4$  та  $\text{NH}_n(\text{CH}_3)_{4-n}\text{BX}_3$  як результат поступового заміщення воднем метил- чи етильного радикалу.

Наводиться аналіз літературних даних, що стосуються динаміки структурних мотивів кристалів досліджуваних груп.

Розглянуто вплив ізоморфного заміщення на фізичні властивості та послідовності фаз в кристалах  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{BX}_4$  ( $(\text{TMA})_2\text{BX}_4$ ) де  $\text{B}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$  та  $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoCl}_{4-x}\text{Br}_x$  ( $(\text{TEA})_2\text{BX}_4$ ). Наведені відомі для цих сполук фазові діаграми.

Другий розділ присвячений опису методичних та технічних аспектів роботи. На початку представлено методику вирощування досліджених кристалів із стехіометричних водних розчинів відповідних солей. Ріст монокристалів проводився статичним методом при повільному випаровуванні розчинника. Установка зразків в кристалографічній системі координат здійснювалась оптико-поляризаційним методом. Подано особливості підготовки зразків для оптичних і діелектричних досліджень.

Коротко описаний метод Сенармона, що використовувався для вимірювання температурних змін приростів спонтанного та індукованого двозаломлення  $\delta(\Delta n)_1$ . Для дослідження п'езооптичного ефекту використано кристалотримач, який забезпечує прикладення однорідного одновісного механічного напруження до величини  $\sim 4 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ . Доменная структура кристалів досліджувалась за допомогою поляризаційного мікроскопа МІН-8.

Спектри оптичного поглинання отримані при використанні установки, змонтованої на базі спектрофотометра СФ-16 і монохроматора ЗМР-3. Інфрачервоні спектри поглинання вимірювались на двопробневому спектрофотометрі "SPECORD M80". Поляризовані спектри комбінаційного розсіювання світла досліджувались на дифракційному спектрометрі ДФС-52М. Управління роботою ДФС-52М та обробку ре-

зультатів виконано за допомогою ЕОМ.

Вимірювання дійсної частини діелектричної проникливості ( $\epsilon'$ ) і тангенсу діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) здійснювались стандартним методом вимірювання ємності конденсатора. З цієї мети використовувався багаточастотний LCR-вимірник "HEWLETT-PACKARD 42.75A".

Для температурних досліджень використовувався азотний криостат. Стабілізація температури і встановлення температурних режимів здійснювалась системою "УТРЕКО" з точністю  $\pm 0,01$  К. Для досліджень діелектричних параметрів при температурах нижчих 77 К, використовувався гелієвий криостат "LEYBOLD HERAUS".

В третьому розділі викладені результати досліджень температурних залежностей приростів оптичного двоазломлення  $\delta(\Delta n)_1$  кристалів  $N(\text{CH}_3)_4\text{CdX}_3$  (скорочено ТМАС $\text{CdX}_3$ ) де  $X = \text{I}, \text{Br}$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CdCl}_3$  (ТрМАС $\text{CdCl}_3$ ),  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{ZnCl}_4$  (ТрМА $_2\text{ZnCl}_4$ ),  $(\text{TEA})_2\text{BBr}_4$  ( $B = \text{Zn}, \text{Cd}$ ) та  $(\text{TEA})_2\text{ZnCl}_2\text{Br}_2$ . Виявлено аномальну поведінку  $\delta(\Delta n)_1$  в області ФІ.

Зокрема, для кристалу ТМАС $\text{CdCl}_3$  підтверджено існування ФІ I-роду при  $T_3 = 96$  К і  $T_L = 115$  К, що спостерігались в попередніх дослідженнях. В температурному інтервалі  $T_L + T_3$  спостерігаються  $120^\circ$  - сегнетоеластичні домени. Розрахована величина критичного індексу ( $\beta = 0,24 \pm 0,02$ ) вказує на I-рід ФІ при  $T_L$ . В кристалі ТМАС $\text{CdBr}_3$  підтверджено існування ФІ II-роду в сегнетоелектричну фазу при  $T_2 = 152$  К. Вперше спостерігались ФІ I-роду при  $T_1 = 179$  К ( $\beta = 0,20 \pm 0,03$ ) та II-роду при  $T_0 = 216$  К.

По залежностях  $\delta(\Delta n)_p = f(T)$  кристалу ТрМАС $\text{CdCl}_3$  виявлено ФІ I-роду при  $T_3 = 246$  К і  $T_4 = 193$  К. Вище  $T_2 = 339$  К в кристалі виникає тонка шарувата полідомenna структура.

Виявлені аномалії температурних залежностей  $\delta(\Delta n)_p$  кристалу  $(\text{ТрМА})_2\text{ZnCl}_4$  при  $T_1 = 309$  К характерні для фазового переходу другого роду, при  $T_0 = 282$  К - I-роду, а нижче  $T_L = 269$  кристали розтріс-

кувться, що імовірно, пов'язано із виникненням спонтанної деформації. Вище  $T_1$  спостерігались домени двох орієнтаційних станів.

В кристали  $(TEA)_2CdBr_4$  вперше спостерігався ФП II-роду ( $\beta = 0,49 \pm 0,01$ ) при  $T_1 = 311$  К. В нових кристалах  $(TEA)_2ZnBr_4$  встановлено наявність ФП I-роду при  $T_2 = 281$  К, та при  $T_4 = 350$  К - другого роду ( $\beta = 0,48 \pm 0,02$ ). Нижче  $T_2$  виникають сегнетоеластичні домени двох орієнтаційних станів, в яких кут між доменними стінками близький до  $90^\circ$ . В твердому розчині  $(TEA)_2ZnCl_2Br_2$  виявлено ФП II-роду при  $T_2 = 262$  К і  $T_3 = 245$  К. ФП I-роду при  $T_4 = 328$  К характеризується температурним гістерезисом  $\Delta T = 8$  К і супроводжується виникненням двійникової структури.

Четвертий розділ присвячений вивченню п'єзооптичних властивостей кристалів  $TMAcCl_3$  та  $(TEA)_2BBr_4$  ( $B = Zn, Cd$ ). На температурних залежностях ефективного п'єзооптичного коефіцієнта  $\pi_{66}^0$  кристалу  $TMAcCl_3$  вперше виявлено ФП I-роду при  $T_2 = 159$  К. Екстраполяція до осі абсцис залежності  $1/\pi_{66}^0 = f(T)$  підтвердила існування ФП при  $T_L = 115$  К, виявленого раніше при дослідженні  $\delta(\Delta n)_1 = f(T)$ .

Аномалії температурних залежностей  $\pi_{66}^0$  і  $\pi_{13}^0$  кристалу  $(TEA)_2ZnBr_4$  при  $T_1 = 350$  К і  $T_2 = 281$  К підтвердили наявність ФП, що спостерігались при вивченні оптичного двозаломлення. Виявлено і досліджено розщеплення ФП при  $T_2$  під впливом одновісного механічного напруження  $\sigma_6$ . Побудовано фазову діаграму даного кристалу в координатах температура-одновісне механічне напруження ( $T-\sigma$ ). Існування індукованої тиском фази підтверджено отриманими при  $T > T_2$  п'єзооптичними петлями. Даний ефект пояснюється впорядкуванням групи  $(TEA)$ . Температурні залежності коефіцієнтів  $\pi_{66}^0$  і  $\pi_{13}^0$  кристалу  $(TEA)_2CdBr_4$  підтвердили існування ФП при  $T_1 = 311$  К, виявленого раніше по оптичному двозаломленню.

В п'ятому розділі наведено результати вимірювань діелектричних параметрів досліджуваних кристалічних фероіків. Проаналізовано поведінку діелектричної проникливості ( $\epsilon'$ ), тангенсу діелектричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) та їх дисперсій в сегнетоелектричних і сегнетоеластичних фазах.

Залежності  $\epsilon'_b = f(T)$  кристалу  $\text{TmACdCl}_3$  підтверджують існування виявлених раніше двозаломлюючими методами ФП при  $T_3$ ,  $T_L$  і  $T_2$ . При  $T_1 = 202$  К спостерігається раніше невідомий ФП II-роду.

По аномаліях температурних залежностей  $\epsilon'$  і  $\text{tg}\delta$  ( $b$ - і  $c$ -зрізи) кристалу  $\text{TmACdCl}_3$  зафіксовані ФП при  $T_4 = 193$  К,  $T_3 = 251$  К,  $T_2 = 339$  К і  $T_1 = 375$  К. При порівняно низьких частотах прикладеного поля в температурному інтервалі (235+400 К) спостерігаються куполоподібні аномалії  $\text{tg}\delta$ , характерні для релаксації Дебайвського типу. Вона пов'язується з переорієнтацією масивних триметиламонієвих груп ( $\text{NH}(\text{CH}_3)_3$ ) і комплексів  $\text{CdCl}_3$ . Визначено енергію активації діелектричної релаксації для невіддаленого і віддаленого зразків. Встановлено, що ефективна енергія водневого зв'язку є дещо меншою у невіддаленому зразку. Вплив відпалу на діелектричні властивості кристалу  $\text{TmACdCl}_3$  пов'язується з виходом із зразка молекул води, котрі можуть брати участь в протонній провідності як у відповідності з механізмом Гроттхуса (перехід протона з одного водневого зв'язку на інший, з одночасною переорієнтацією молекули триметиламіну), так і в якості носіїв протонів (утворюються іони типу  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Показано, що ФП в даній сполуці пов'язані з поступовим впорядкуванням іонів триметиламіну з одночасною перебудовою сітки водневих зв'язків.

Аномалії температурних змін  $\epsilon'$  і  $\text{tg}\delta$  кристалу  $(\text{TmMA})_2\text{ZnCl}_4$  підтвердили існування ФП при  $T_1$ ,  $T_C$  і  $T_L$ , котрі спостерігались на залежностях  $\delta(\Delta n)_1 = f(T)$ . По температурних залежностях  $\epsilon'$  та  $\text{tg}\delta$  кристалу  $(\text{TmMA})_2\text{CoCl}_4$  вперше виявлено ФП при  $T_3 = 235$  К і  $T_2 = 360$  К.

(обидва ІІ-роду), та при  $T_1=365$  К - І-роду. В інтервалі температур  $T_3 \pm T_2$  на b-арвізі даного кристалу спостерігалась петля діелектричного гістерезису. Величина спонтанної поляризації ( $P_S$ ) практично не залежить від температури в межах сегнетоелектричної фази, а її величина характерна для сегнетоелектриків з водневими зв'язками, що володіють ФП типу "порядок-безпорядок".

В кристалі  $(DMA)_2CoCl_4$  на залежностях  $\epsilon' = f(T)$  та  $tg\delta = f(T)$  спостерігались аномалії при  $T_2=315$  К,  $T_C=258$  К і  $T_L=244$  К, що відповідають ФП. В інтервалі  $T_2 \pm T_C$  сегнетоелектрична фаза характеризується порівняно великими значеннями як  $\epsilon'$  так і  $tg\delta$ , зумовлених очевидно, динамікою водневих зв'язків і безпосередньо пов'язаних із виникненням короткоживучих диполів типу "протон-протонна вакансія".

За даними низькотемпературних досліджень діелектричних властивостей кристалів  $(TEA)_2CdBr_4$  уточнено температуру ФП І-роду при  $T_2=39$  К з температурним гістерезисом  $\Delta T=11$  К, а також підтверджено наявність ФП ІІ-роду при  $T_1=311$  К. Відсутність дисперсії  $\epsilon'_C$  і  $tg\delta$  в інтервалі температур  $T_1 \pm T_2$  свідчать про впорядкування елементів структури в цій сегнетоеластичній фазі.

Температурні дослідження діелектричних характеристик кристалу  $(TEA)_2ZnBr_4$ , проведені в режимі нагрівання, підтвердили існування в околі  $T_2$  сегнетоелектричної фази. У випадку твердого розчину  $(TEA)_2ZnCl_2Br_2$  мали місце аномальні зміни, характерні для ФП І-роду при  $T_2$  в сегнетоелектричну фазу, а при  $T_4$  - ІІ-роду в сегнетоеластичну фазу. В сполуці  $(TEA)_2CoCl_2Br_2$  крім відомого ФП при  $T_4=224$  К виявлено ще два - при  $T_3=241$  К і  $T_2=251$  К. Вперше спостерігались ФП при  $T_1=284$  К і  $T_2=237$  К в твердому розчині  $(TEA)_2CuCl_2Br_2$ . Наявність характерних  $\lambda$ -подібних аномалій діелектричних параметрів при  $T_1$  дозволяє зробити припущення про існування сегнетоелектричної фази у цих кристалах в інтервалі темпе-

ратур  $T_1 + T_2$ .

Для кристалічних фероіків типу  $(TEA)_2BGl_{4-x}Br_x$  ( $B=Co, Zn$ ) побудовано фазову діаграму в координатах температура-концентрація. Із збільшенням розміру метал-галогенного комплексу підвищуються температури ФП даних сполук. Характер залежностей пов'язується із зміною маси неорганічної групи, моменту її інерції та об'єму.

В шостому розділі представлено результати спектральних досліджень кристалічних фероіків типу  $A_2BX_4$  та  $ABX_3$ . Показано, що край власного поглинання в більшості фаз досліджуваних кристалів формується в результаті електрон-фононої взаємодії, ефективність якої з пониженням температури зменшується. Температурна залежність краю власного поглинання підлягає емпіричному правилу Урбаха, за виключенням неспівмірної фази в кристалі  $(TmA)_2ZnCl_4$ . Невиконання правила Урбаха має також місце і для низькотемпературної фази ( $T < 327$  К) в кристалі  $(DEA)_2CuCl_4$ , що очевидно, пов'язано з можливістю співіснування даної фази із переохолодженою високотемпературною фазою.

Проведено порівняння ефективних частот фононів, отриманих при аналізі правила Урбаха, з даними спектрів КРС та ІЧ-поглинання кристалів  $ACdCl_3$  ( $A=TmA, TmA$ ) і  $(TEA)_2BBr_4$  ( $B=Zn, Cd$ ). Показано, що у високотемпературних фазах досліджуваних кристалів у формуванні краю власного поглинання беруть участь коливання скелету C-N-C (за виключенням  $(TEA)_2CdBr_4$ ). В низькотемпературних фазах за електрон-фононну взаємодію відповідають внутрішні коливання метал-галогенного комплексу.

В додатку описано пристрій для запису і зчитування оптичної інформації, де в якості робочого елемента використовується термохромний кристал  $(DEA)_2CuCl_4$ .

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Вивчення температурних залежностей оптичного двозаломлення,  $n^{\circ}$ евооптичних коефіцієнтів, діелектричних параметрів і спектральних властивостей монокристалів типу  $[\text{NH}_n(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_{4-n}]_2\text{BX}_4$  та  $\text{NH}_n(\text{CN})_{4-n}\text{BX}_3$  поряд із виявленням нових ФП та підтвердженням існування раніше відомих, дозволило встановити ряд закономірностей прояву структурних мотивів  $[\text{NH}_n(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_{4-n}]^+$ ,  $\text{BX}_4^{2-}$  та  $\text{BX}_3^-$  у фізичних властивостях даних кристалів.

1. Монотонна залежність послідовності ФП від відносних розмірів аніона і катіона (R:L) має місце для кристалів, що характеризуються сферичним високосиметричним органічним комплексом (ТМА, ТЕА), при відсутності водневих зв'язків. При цьому збільшення розмірів катіона (ТМА-ТЕА) призводить до зникнення ряду фаз і підвищення температури ФП. Збільшення величини розміру металогалогеного комплексу також підвищує температури ФП у твердих розчинах  $(\text{TEA})_2\text{BCl}_{4-x}\text{Brg}_x$  (B=Co, Zn, Cu). Це пов'язано з зміною об'єму, маси неорганічної групи та її моменту інерції.

2. Монокристали  $[\text{NH}_n(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_{4-n}]_2\text{BX}_4$  можна розглядати з точки зору поступового заміщення метилу на водень (ТМА-ТрМА-ДМА-МА). Таке заміщення супроводжується появою і збільшенням кількості водневих зв'язків в примітивній комірці кристалу, оскільки останні утворюються тільки протонами груп NH,  $\text{NH}_2$  і  $\text{NH}_3$ . Порівняння послідовності фаз в згаданих кристалах свідчить про те, що поява водневих зв'язків приводить до поступового спрощення послідовності фаз, зокрема, зникнення HC фази. Так в усіх кристалах  $(\text{TMA})_2\text{BCl}_4$  B=Cd, Mn, Zn, Co, Fe, Ni, Cu виявлені неспівмірні фази. Разом з тим, в групі кристалів  $(\text{TrMA})_2\text{BCl}_4$  і  $(\text{DMA})_2\text{BCl}_4$ , HC фаза виявлена лише в  $(\text{TrMA})_2\text{ZnCl}_4$  і  $(\text{DMA})_2\text{CuCl}_4$  (I) відповідно, а в  $(\text{MA})_2\text{BCl}_4$  - неспівмірної модуляції не виявлено.

3. Поява сітки водневих зв'язків у сполуках  $\text{NH}(\text{CH}_3)_{4-n}\text{BX}_3$  та  $\{\text{NH}(\text{C}_m\text{H}_{2m+1})_{4-n}\}_2\text{BX}_4$  в  $n > 0$  накладає додаткові обмеження на мобільність структурних комплексів. Завдяки цьому, впорядкування структури відбувається при вищих температурах.

4. На прикладі сполук групи  $\text{AX}_3$  ( $\text{A} = \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) показано, що в цих кристалах спостерігається принципова відмінність у послідовності фазових переходів, в порівнянні з кристалами групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , що пов'язано із зміною оточення іону металу (з тетраедричного в  $\text{A}_2\text{BX}_4$  на ланцюги октаєдрів в  $\text{AX}_3$ ).

5. Фазові переходи в досліджуваних кристалах пов'язані із поступовим впорядкуванням елементів структури з пониженням температури. В зв'язку з цим, у високотемпературних фазах спостерігається значна діелектрична дисперсія. Впорядкування структури супроводжується помітним зменшенням діелектричної константи при практично повній відсутності дисперсії.

6. На основі даних спектральних досліджень встановлено, що в більшості фаз досліджуваних кристалів край власного поглинання формується в результаті електрон-фононої взаємодії, і в зв'язку з цим, описується емпіричним правилом Урбаха. Параметр електрон-фононої взаємодії, звичайно, зменшується при переході до низькотемпературних фаз, що пов'язано з впорядкуванням кристалічної структури. Отримані результати підтверджують загальну закономірність для кристалів груп  $\text{A}_2\text{BX}_4$  і  $\text{ABX}_3$  - у високотемпературних фазах край власного поглинання формується за участю внутрішніх коливань скелета C-N-C, а в низькотемпературних фазах - за участю внутрішніх коливань метал-галогенного комплексу. Невиконання правила Урбаха в кристалі  $\{\text{NH}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{ZnCl}_4$ , в області температур 265+310 К, може служити додатковим доказом існування HC фази.

7. Показана можливість використання термохромних кристалів  $(\text{DEA})_2\text{CuCl}_4$  для зальзу і зчитування оптичної інформації.

СПИСОК ОСНОВНИХ РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Sveleba S., Mokryi V., Polovinko I., Zhmurko V., Kapustianik V., Stankowski I., Trybula Z., Kempinski W. Phase transitions in  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_2\text{MeCl}_4$  crystals // Phase Transitions.-1994. -V.46.-P.245-256.
2. Kapustianik V., Sveleba S., Tchukvinskyi R., Korchak Yu., Mokryi V., Polovinko I., Trybula Z. Dielectric properties and electric conductivity of dimethylammonium tetrachlorocobaltate ferroelectric crystals // Phys. Stat. Sol.(a). -1995. -V.151. -P.481-488.
3. Sveleba S., Mokryi V., Polovinko I., Kapustianik V., Trybula Z., Petrenko P., Kiosse G., Kravtsov V. Birefringent and dielectric properties of  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$  and  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$  crystals // Acta Phys.Pol.-1993.-V.A83.-P.777-784.
4. Влох О.Г., Мокрий В.И., Свелоба С.А., Половинко И.И., Шувалов Л.А. Оптическое двуупреомление монокристаллов  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$  и  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$  // Кристаллография. -1991. -Т.36. -В.1.-С.227-228.
5. Бублик М.В., Мокрий В.И., Половинко И.И., Свелоба С.А., Соосновский Т.М. Влияние иomorphic замещения на фазовые переходы в кристаллах  $\text{A}_2\text{BX}_4$  (где  $\text{A}^+ = (\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)^+$ ,  $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)^+$ ,  $\text{B} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) // Кристаллография. -1991. -Т.36. -Вып.4. -С.913-918.
6. Вайданич В.І., Мокрий В.І., Половинко І.І., Капустяник В.Б., Свелоба С.А. Діелектричні та оптичні властивості кристалів  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CdBr}_3$  і  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CdCl}_3$  // УФХ. -1995. -Т.40 -№ 11-12. -С.1189-1192.

7. Мокрый В.И., Половинко И.И., Свелеба С.А., Джала В.И. Спектры комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения сегнетовэлектрика  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}_2\text{ZnBr}_4]$  // УФЖ. -1992. -Т.37. -# 5. -С.674-677.
8. Влох О.Г., Капустянык В.Б., Мокрый В.И., Половинко И.И., Свелеба С.А. Фазовые переходы в новых кристаллах  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}_2\text{ZnBr}_4]$  // УФЖ.-1990.-Т.35.-#12.-С.1854-1858.
9. Влох О.Г., Мокрый В.И., Половинко И.И., Свелеба С.А. Спектры оптического поглощения в кристаллах  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}_2\text{ZnBr}_4]$  // Журнал прикладной спектроскопии.-1991.-Т.54.-# 2.-С.329-331.
10. Влох О.Г., Мокрый В.И., Половинко И.И., Свелеба С.А. Спектральные свойства кристаллов  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}_2\text{CdBr}_4]$  // Оптика и спектроскопия.-1990.-Т.69.-Вып.5.-С.1189-1191.
11. Mokryi V.I., Polovinko I.I., Sveleba S.A. Dielectric and optical properties of  $\text{A}_2\text{BX}_4$  crystals ( $\text{A}=[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}]^+$ ,  $[(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)]^+$ ,  $\text{B}=\text{Cu, Co, Zn, Cd}$ ,  $\text{X}=\text{Cl, Br}$ ) and  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{IBCl}_2\text{Br}_2]$ ,  $\text{B}=\text{Cu, Co, Zn}$  // Abstract of the Ukr.-France Symposium Condensed Matter: Science & Industry. Lviv.-1993.-P.305.
12. Бублик М.И., Мокрый В.И., Половинко И.И., Свелеба С.А., Сосновский Т.М. Влияние изоморфного замещения на фазовые переходы в кристаллах  $\text{A}_2\text{BX}_4$  // Тезисы докл. на I Сов.-Польском симпозиуме по физике сегнетовэлектриков и родственных материалов" Львов.-1990.-С.154-155.

V. Mokryi. The influence of the structural complexes on the optical and dielectric properties of alkylaminehalogenmetalate single crystals at phase transitions.

*Thesis on obtaining of the scientific degree of candidate of Physical and Mathematical Sciences; speciality 01.04.10. - physics of semiconductors and dielectrics, I. Franko State University, Ministry of Education of Ukraine, Lviv, 1996.*

The experimental results concerning optical and dielectric properties of crystalline ferroics of  $A_2BX_4$  and  $ABX_3$  groups at their phase transitions are defended. The regularities of isomorphous substitution influence on the temperatures of phase transitions and the origin of certain phases have been established. It has been found that in the most phases of investigate crystals the fundamental absorption edge is formed in result of electron-phonon interaction, value of which is lowered with temperature decreasing due to ordering of crystalline structure. On the basis of thermochromic effect study the possibility of  $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CuCl_4$  crystal application as a holder of information was shown.

Мокрий В.И. Влияние структурных комплексов на оптические и диэлектрические свойства монокристаллов алкиламингалогенметаллатов при фазовых переходах.

*Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10. - физика полупроводников и диэлектриков, Львовский государственный университет им. И. Франко Министерства образования Украины, Львов, 1996.*

Защищаются результаты экспериментальных исследований оптических и диэлектрических свойств кристаллических ферроиков групп  $A_2BX_4$  и  $ABX_3$  при фазовых переходах. Установлены закономерности влияния изоморфного замещения на температуры фазовых переходов и природу отдельных фаз. Установлено, что в большинстве фаз исследованных кристаллов край фундаментального поглощения формируется в результате электрон-фононного взаимодействия, параметр которого при понижении температуры уменьшается вследствие упорядочения кристаллической структуры. На основе результатов изучения термохромного эффекта, показана возможность использования кристалла  $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CuCl_4$  в качестве носителя информации.

Ключові слова: сегнетоелектрики, сегнетоеластики, фазові переходи, двошаровість, п'єзооптика, діелектрична проникливість, оптичне поглинання, коливні спектри.

ЛНБ ім. В. Стефанива  
АН України

444 370

АВ 34.150

---

Зам. №18. Тир. 100. Український державний  
лісотехнічний університет.  
1996 р.