

# Рентгенографические исследования термохромного фазового перехода в кристалле $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$

© А.У. Шелег, Е.М. Зуб, А.Я. Ячковский

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

E-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 6 марта 2006 г.)

Проведены рентгенографические исследования параметров элементарной ячейки кристалла  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  и рассчитаны коэффициенты теплового расширения для основных кристаллографических направлений в области температур 100–330 К. Изучено поведение интенсивностей дифракционных рефлексов от кристаллографических плоскостей (100), (010) и (001) при переходе через температуру термохромного фазового перехода. Получены экспериментальные данные, подтверждающие наличие фазового перехода первого рода в кристалле  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  при  $T \approx 324$  К.

Работа выполнена в рамках проекта Ф04-005, финансируемого Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований.

PACS: 61.50.Ks, 61.10.Nz, 65.40.De

## 1. Введение

Кристаллы диэтиламинтетрахлоркупрата  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$  ((ДЭА) $_2\text{CuCl}_4$ ) относятся к семейству  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , у многих представителей которого наблюдается последовательность температурных фазовых переходов (ФП). Кристаллы (ДЭА) $_2\text{CuCl}_4$  относятся к органико-неорганическим кристаллам с водородными связями между молекулярными катионами и металл-галогенными комплексами [1]. Кристаллическая структура такого типа кристаллов определяется в основном балансом водородных связей в элементарной ячейке, которые под влиянием внешних воздействий (температура, давление, облучение) трансформируются, что приводит к ее изменению. В кристалле (ДЭА) $_2\text{CuCl}_4$  под воздействием температуры при  $T \approx 323$  К наблюдается термохромный ФП первого рода, в результате которого при росте температуры у кристалла происходит не только изменение цвета с зеленого на желтый, но и трансформация его кристаллической структуры из моноклинной с пространственной группой  $P2_1/n$  в моноклинную с пространственной группой  $P2_1/c$  с изменением параметров элементарной ячейки [2]. Параметры элементарной ячейки низкотемпературной фазы при комнатной температуре равны  $a = 7.362 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.023 \text{ \AA}$ ,  $c = 45.193 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89.94^\circ$  и  $Z = 12$ , а для высокотемпературной они составляют  $a = 25.055 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.531 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.455 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.06^\circ$  и  $Z = 8$  [2]. Природа термохромного ФП в кристалле (ДЭА) $_2\text{CuCl}_4$  исследовалась оптическим [1] и рентгенографическим [2] методами; было показано, что причиной изменения структуры и цвета этого кристалла является изменение плоскоквадратной геометрии координационного окружения иона  $\text{Cu}^{2+}$  на тетраэдрическую. Изменение геометрии координационного окружения обусловлено

большой чувствительностью водородных связей к внешним воздействиям, в данном случае к температуре.

Целью настоящей работы является рентгенографическое исследование температурных зависимостей интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов, параметров элементарной ячейки и коэффициентов теплового расширения низкотемпературной фазы кристалла (ДЭА) $_2\text{CuCl}_4$  в широкой области температур (и особенно в окрестности термохромного фазового перехода).

## 2. Методика эксперимента

Кристаллы (ДЭА) $_2\text{CuCl}_4$  выращивались из водного раствора солей  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ , взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения растворителя при комнатной температуре. В результате в течение трех-четырех недель выросли кристаллы размером  $\sim 10 \times 6 \times 3 \text{ mm}$ .

Рентгенографические измерения параметров элементарной ячейки проводились на дифрактометре TUR-M62 с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения и низкотемпературной рентгеновской камеры. Измерения проводились в интервале температур 100–330 К. В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки размером  $\sim 5 \times 4 \times 2 \text{ mm}$ , вырезанные из выращенных кристаллов. Отражающими плоскостями служили естественная грань роста (010), которая выходила на поверхность образцов, и плоскость скола (100). Плоскость (001) выводилась на поверхность образцов рентгенографическим методом с точностью 5–7'. Помещенный в держатель образец перед каждой рентгено съемкой термостатировался в течение 10–15 min при заданной температуре. Методом непрерывного сканирования по схеме  $\theta$ – $2\theta$  проводилась запись профилей интенсивностей рефлексов на перфоленту через каждые 1–2 К

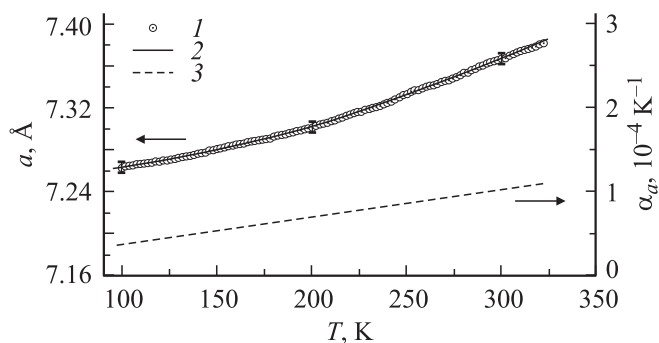
со скоростью счетчика 0.25 deg/min. Дифракционные углы определялись по центру тяжести профилей рефлексов 700, 0.14.0 и 0.0.30 с точностью 0.2–0.4'. Температура образца задавалась блоком регулировки, выполненным на основе регулятора температуры. Контроль температуры проводился с помощью медьконстантановой термопары. Эта система позволяла задавать и поддерживать температуру в измеряемой области с точностью  $\pm 0.1$  К.

### 3. Результаты исследования и их обсуждение

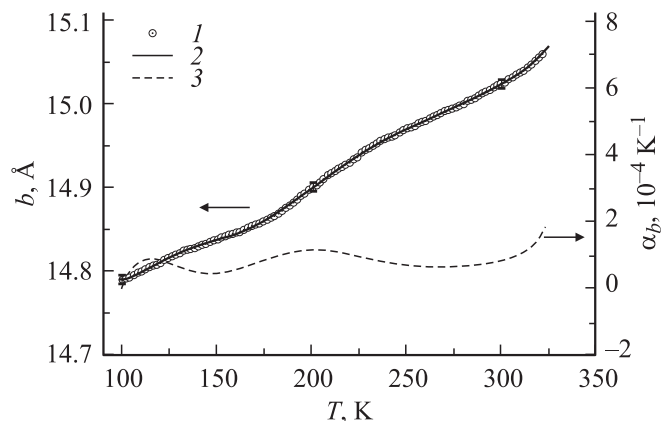
Значения параметров элементарной ячейки кристалла  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$ , определенные нами при комнатной температуре, равны  $a = 7.362 \pm 0.005$  Å,  $b = 15.025 \pm 0.004$  Å,  $c = 45.152 \pm 0.006$  Å, что хорошо согласуется с результатами работы [2].

На рис. 1–3 приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $a(T)$ ,  $b(T)$  и  $c(T)$  и значения коэффициента теплового расширения (КТР)  $\alpha_a(T)$ ,  $\alpha_b(T)$  и  $\alpha_c(T)$  кристалла  $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ . Как видно из рисунков, параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  с ростом температуры плавно увеличиваются. Кривая  $b(T)$  не является монотонной, и при приближении к температуре ФП  $T \approx 324$  К происходит увеличение параметра  $b$ . На кривой  $c(T)$  в области температур  $\sim 265$ – $280$  К наблюдается аномалия в виде плато. По экспериментальным температурным зависимостям параметров элементарной ячейки  $a(T)$ ,  $b(T)$  и  $c(T)$  определены соответствующие КТР вдоль основных кристаллографических направлений [100], [010] и [001] в исследованном интервале температур.

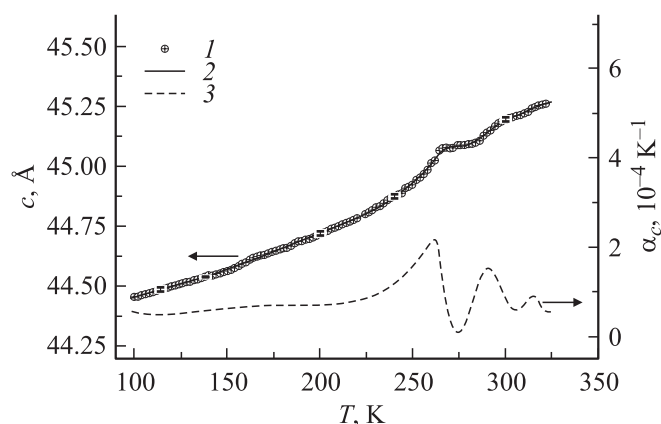
Для определения значений КТР экспериментальные кривые  $a(T)$ ,  $b(T)$  и  $c(T)$  были аппроксимированы наиболее подходящими полиномами вида  $L = A + \sum_i^n B_i T^i$ . Аппроксимационные кривые разбивались на температурные отрезки длиной 2–4 К, на которых расчет КТР проводился согласно формуле  $\alpha_K = \Delta L / (L \Delta T)$ , где  $L = a, b, c$  в середине отрезка  $\Delta T$ , для которого



**Рис. 1.** Температурная зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки кристалла  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$  (1 — эксперимент, 2 — аппроксимация) и КТР  $\alpha_a$  (3).



**Рис. 2.** Температурная зависимость параметра  $b$  элементарной ячейки кристалла  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$  и КТР  $\alpha_b$ . Обозначение кривых то же, что и на рис. 1.

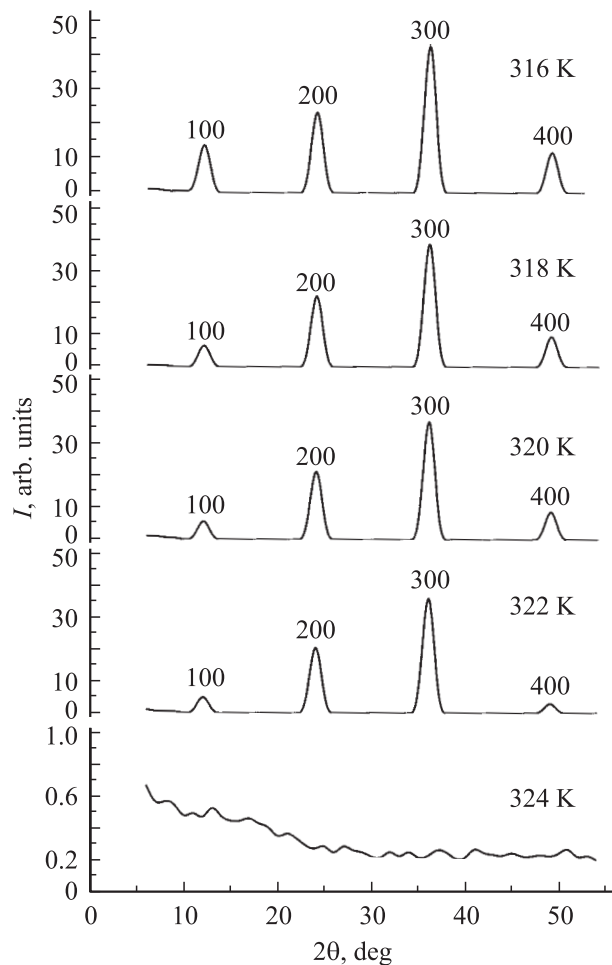


**Рис. 3.** Температурная зависимость параметра  $c$  элементарной ячейки кристалла  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$  и КТР  $\alpha_c$ . Обозначение кривых то же, что и на рис. 1.

определялся КТР,  $\Delta L$  — изменение параметра на этом отрезке.

На рис. 1–3 (штриховые линии) приведены температурные зависимости значений КТР  $\alpha_a(T)$ ,  $\alpha_b(T)$  и  $\alpha_c(T)$  вдоль основных кристаллографических осей. Из рисунков видно, что значения КТР  $\alpha_a$  во всем исследуемом интервале температур с ростом температуры увеличиваются по линейному закону. Значения  $\alpha_b$  в области температур 100–300 К и  $\alpha_c$  в интервале температур 100–250 К практически не изменяются с ростом температуры и только вблизи температуры ФП происходит резкое увеличение КТР  $\alpha_b$ , а на кривой  $\alpha_c(T)$  при  $T \approx 275$  К наблюдается аномалия в виде минимума. Возможно, эта аномалия обусловлена разупорядочением молекулярных катионов в кристаллической структуре  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$ . Из полученных данных видно, что в кристалле  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$  анизотропия теплового расширения отсутствует.

На рис. 4 приведены дифрактограммы кристалла  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$ , записанные при различных значениях тем-



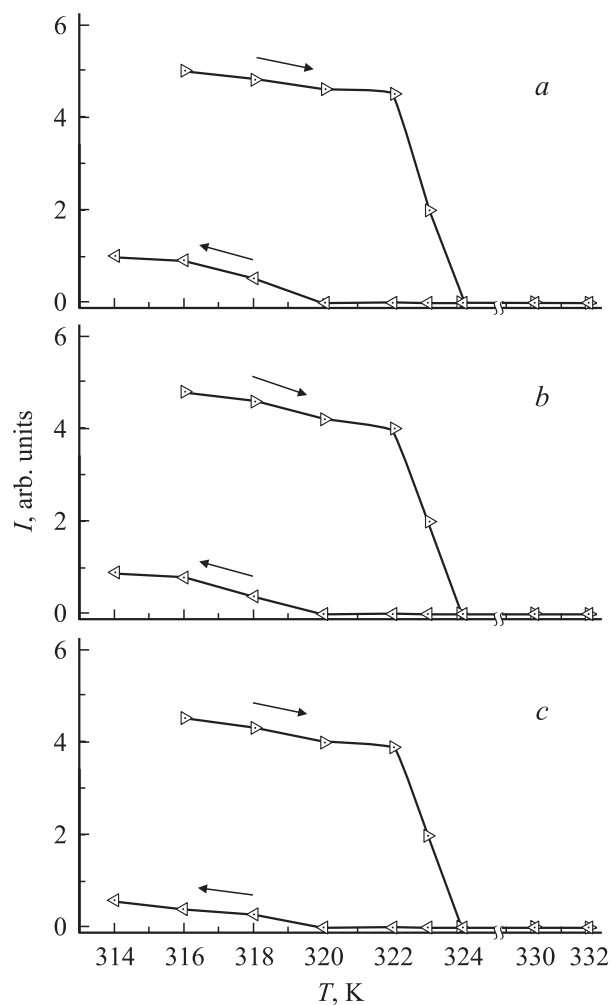
**Рис. 4.** Дифрактограммы, записанные от плоскости (100), при различных температурах кристалла  $(\text{ДФА})_2\text{CuCl}_4$ .

пературы образца. Запись проводилась от плоскости скола (100). При температурах  $T_1 = 316 \text{ K}$ ,  $T_2 = 318 \text{ K}$ ,  $T_3 = 320 \text{ K}$ ,  $T_4 = 322 \text{ K}$  на дифрактограммах наблюдаются дифракционные рефлексы, характерные для низкотемпературной фазы исследуемого кристалла. С ростом температуры интенсивности всех рефлексов незначительно уменьшаются, и только при  $T_4 = 324 \text{ K}$  они исчезают. Запись дифрактограммы при  $T = 324 \text{ K}$  проводилась в режиме максимальной чувствительности измерителя скорости счета импульсов в отличие от дифрактограмм, записанных при более низких температурах.

На рис. 5 приведены температурные зависимости интенсивностей дифракционных рефлексов 300, 050 и 0.015 кристалла  $(\text{ДФА})_2\text{CuCl}_4$  в интервале  $\sim 316\text{--}324 \text{ K}$  в режиме нагревания-охлаждения. Из этого рисунка видно, что с ростом температуры интенсивности всех рефлексов незначительно уменьшаются, при  $T = 322 \text{ K}$  происходит резкое падение интенсивностей, а при  $T = 324 \text{ K}$  они равны нулю. Нагревание образца кристалла  $(\text{ДФА})_2\text{CuCl}_4$  до  $T = 322 \text{ K}$  не приводит к появлению дифракционных рефлексов высокотемпературной фазы. При последующем охлаждении начиная с этой

температуры рефлексы, соответствующие низкотемпературной фазе, снова появляются только при  $T > 320 \text{ K}$  и по мере уменьшения температуры их интенсивность растет. Однако следует заметить, что величины интенсивностей всех рефлексов в режиме охлаждения значительно меньше, чем при тех же температурах в режиме нагревания. Таким образом, наблюдается гистерезис интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов в области температуры ФП. Наличие температурного гистерезиса подтверждает существование ФП первого рода в этом кристалле. Из рис. 5 также видно, что данный ФП является обратимым, т.е. при охлаждении кристалла из области выше температуры ФП низкотемпературная фаза восстанавливается.

Следует отметить, что разупорядочение кристаллической структуры, которое происходит при переходе кристалла в высокотемпературную фазу, при последующем охлаждении полностью не исчезает, поскольку интенсивности дифракционных линий не восстанавливаются до первоначальных значений (рис. 5). Отсутствие



**Рис. 5.** Температурные зависимости интенсивностей дифракционных рефлексов 300 (a), 050 (b) и 0.015 (c) в режиме охлаждения и нагревания в области термохромного ФП.

дифракционной картины при нагревании образца от 234 до 332 К свидетельствует об отсутствии кристаллической высокотемпературной фазы выше температуры ФП. Таким образом, в процессе нагревания низкотемпературной фазы невозможно получить высокотемпературную кристаллическую фазу. Это утверждение согласуется с результатами работы [2], где показано, что низкотемпературная фаза, нагретая выше температуры ФП, теряет кристаллическость. Из рис. 5 следует, что температура ФП равна  $T = 324$  К, что хорошо согласуется с результатами работы [3], где при исследовании теплоемкости данного кристалла установлено, что температура ФП этого кристалла  $T = 323.7$  К. Для получения высокотемпературной фазы авторы работы [2] разработали специальную методику, которая состоит в том, чтобы получать высокотемпературную фазу не из раствора, а из расплава  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$  при температуре  $T > 323$  К, т.е. выше температуры термохромного ФП.

#### 4. Заключение

Рентгенографическим методом подтверждено наличие ФП первого рода при  $T = 324$  К в кристалле  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$ .

Показано, что в области ФП в этом кристалле наблюдается гистерезис интенсивностей брэгговских рефлексов, а сам переход является обратимым.

Установлено, что при нагревании низкотемпературной фазы кристалла  $(\text{ДЭА})_2\text{CuCl}_4$  выше температуры ФП исчезает ее кристаллическость, т.е. получить высокотемпературную фазу таким способом невозможно.

#### Список литературы

- [1] В.Б. Капустяник, Ю.М. Корчак. ЖПС **67**, 759 (2000).
- [2] D.R. Bloomguist, M.R. Pressprich, R.D. Willet. J. Am. Chem. Soc. **110**, 7391 (1988).
- [3] А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович. ФТТ **47**, 2050 (2005).