

Дефекты структуры в молекулярных кристаллах на основе гетероспиновых комплексов меди

© Ю.А. Осипьян, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, В.И. Овчаренко*, С.В. Фокин*

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: morgunov@iffit.as.ru

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2002 г.)

В молекулярных кристаллах $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ обнаружены скачкообразные изменения микротвердости, размеров образцов и параметров спектра ЭПР при фазовом переходе. Выявлены дефекты, возникающие при пластической деформации (ими могут быть дислокации), а также парамагнитные дефекты представляющие собой, по-видимому, обрывы полимерных цепей и способные служить спиновыми метками для исследования магнитного состояния кристаллической решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-15-99302, 00-15-96703 и 00-03-32987).

Успешное развитие методов синтеза и управления свойствами новых органических и молекулярных кристаллов нуждается в исследовании роли дефектов структуры в формировании их магнитных и электрических свойств. В настоящее время имеются лишь единичные работы, где сообщается об обнаружении дефектов в молекулярных магнетиках, исследование которых в подавляющем большинстве случаев ограничивается рентгеноструктурным анализом и измерением зависимости их магнитного момента от температуры [1–6]. Отсутствие информации о влиянии дефектов на физические свойства препятствует как адекватной интерпретации результатов молекулярного и спинового дизайна, так и пониманию механизмов роста кристаллов, а также сдерживает развитие представлений об их механических свойствах, знание которых необходимо для любого практического использования в будущем.

Цель настоящей работы заключается в выявлении дефектов структуры и установлении их вклада в формирование магнитных и механических свойств недавно синтезированных полимерных монокристаллов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, где $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ — гексафторацетилацетонат меди(II) ($\text{hfac} = \text{CF}_3\text{-C}(\text{O})\text{-CH-C}(\text{O})\text{-CF}_3$), Et — этил C_2H_5 , L^{Et} — стабильный нитронилнитроксильный радикал на основе 2-имидазолинового цикла, содержащего пиразольный заместитель в боковой цепи (рис. 1, *a*) [5]. Возможность регулировать атомную структуру высокоспиновых молекул, а также наличие структурных фазовых переходов в кристаллах позволяют рассматривать серию соединений $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (где R = Me, Et, Pr, Bu) как одну из наиболее перспективных и близких к осуществлению молекулярного магнетизма при высоких температурах [6].

1. Методика экспериментов

Темные непрозрачные кристаллы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ с линейным размером ~ 5 mm выращивались из раствора $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и L^{Et} в гексане при его охлаждении от $+50^\circ\text{C}$ до комнатной температуры и последующего испарения в течение двух суток. Данную процедуру повторяли 15–20 раз, внося в качестве заготовочных образцов монокристаллы из предыдущей кристаллизации. Микротвердость кристаллов H (по Виккерсу) измеряли во всех опытах при нагрузке на индентор 0.1 N и длительности нагружения 10 s, используя для этого хорошо развитую грань в плоскости $a-b$ (рис. 1, *b*). Для индентирования при пониженной температуре была сконструирована приставка к микротвердомеру, позволяющая проводить измерения в регулируемом потоке холодного азота и поддерживать одинаковыми температуры образца, индентора и термодары (для проверки этого была проведена отдельная серия опытов). Свидетельством правильной работы аппаратуры служила возможность наблюдения скачка микротвердости, обнаруженного в [7] при фазовом переходе $sc-fcc$ в монокристаллах фуллерита C_{60} (см. вставку на рис. 2, *b*). В некоторых областях исследуемых нами кристаллов существовали накопленные при выращивании и термоциклировании внутренние напряжения, что вызывало в ряде случаев появление микровзрывов в области соприкосновения индентора с кристаллом. Поэтому для измерения H использовались только те отпечатки, для которых микровзрывов и растрескивания не наблюдалось.

Магнитные свойства кристаллов, порошка и его растворов исследовались с помощью радиоспектрометра X-диапазона (частота модуляции 100 kHz, амплитуда модуляции 0.6–1 Oe, мощность ~ 1 mW). При этом

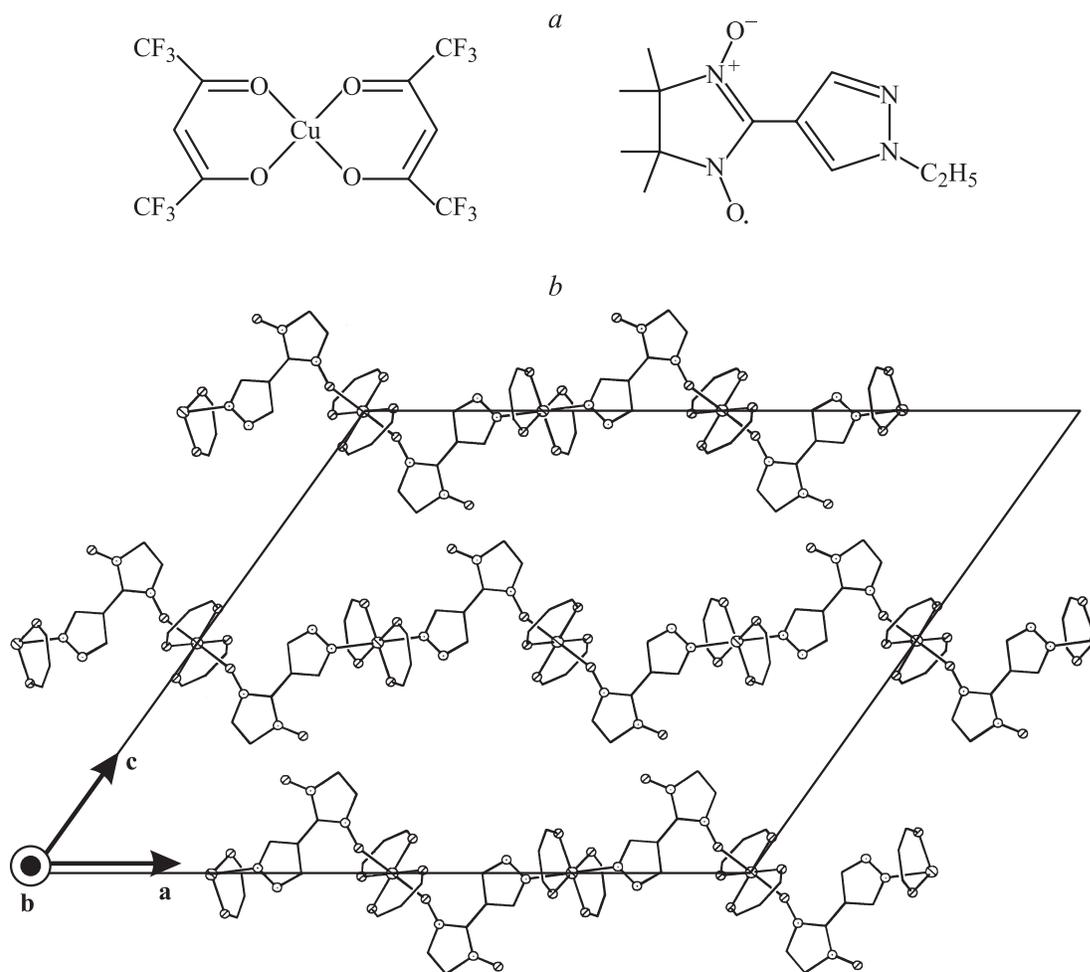


Рис. 1. *a* — структурные формулы гексафторацетилацетоната меди (слева) и нитронитроксильного радикала (справа); *b* — атомарная структура молекулы $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ и взаимное расположение полимерных цепочек по отношению к граням кристалла. (По данным рентгеноструктурного анализа [5]).

регистрировался сигнал ЭПР, пропорциональный производной $d\chi/dB$ от действительной части магнитной восприимчивости χ по напряженности магнитного поля B .

2. Экспериментальные результаты

Установлено, что микротвердость кристаллов при комнатной температуре составляет около 150 МПа, что типично для большинства молекулярных твердых тел (рис. 2, *b*). При понижении температуры на фоне небольшого плавного повышения H вблизи точки фазового перехода при $T^* = 220$ К наблюдается резкое увеличение микротвердости в ~ 2 раза (рис. 2, *b*). Ширина температурного интервала, в котором это происходит, $\Delta T \sim 20$ К вполне сопоставима со значением ΔT , полученным в [7] при изучении влияния фазовых переходов на механические свойства фуллерита C_{60} , и несколько больше ширины переходной области, регистрируемой по изменению эффективного магнитного момента, исследованного в [5] (рис. 2, *a*).

Развитие пластической деформации при индентировании, как правило, сопровождается генерацией дефектов. Для их выявления нами была разработана методика химического травления. Высокая растворимость кристаллов позволяла добиться селективного травления только в холодном ($T = 273$ К) травителе (пентане) в условиях его быстрого испарения с поверхности кристалла в воздушной струе. На рис. 3, *a-c* приведены фотографии поверхности образца до и после травления. Травление кристалла, подвергнутого индентированию, вызывает появление этих дефектов в окрестности отпечатка, причем один из углов между лучами розетки индентирования составляет $\sim 70^\circ$ (рис. 3, *c*) [6]. Увеличение длительности травления или растворение приповерхностного слоя толщиной $\sim 50 \mu\text{m}$ не изменяло первоначального расположения ямок травления в окрестности отпечатка. Двойное травление позволяет также выявить участки кристалла, в которых имеются плоскостные и остроконечные ямки (рис. 3, *d*). Макропластическое деформирование кристаллов в машине типа Instron при комнатной температуре приводит к постепенному растрескиванию

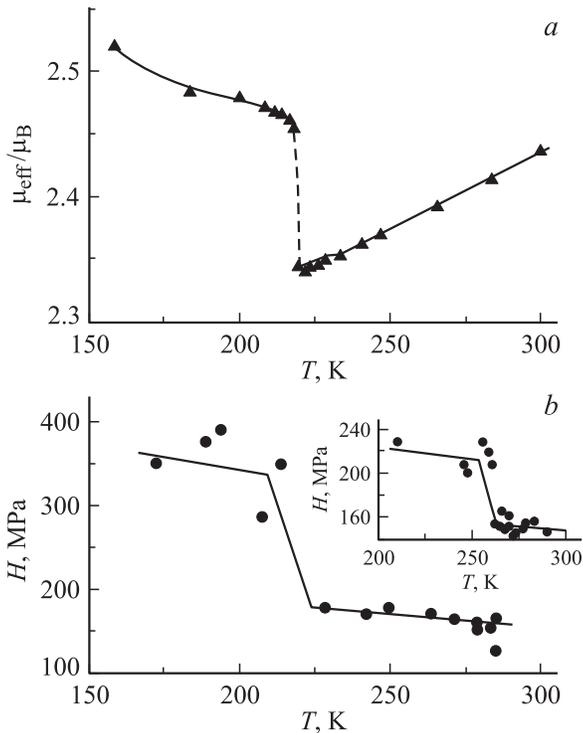


Рис. 2. Температурные зависимости магнитного момента образца μ_{eff} , отнесенного к магнетону Бора μ_B (данные [5]) (a) и микротвердости H монокристаллов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ (b). На вставке для сравнения показана зависимость $H(T)$ для кристаллов C_{60} [7].

образца. При этом на поверхности отколотых фрагментов кристалла появляются серии полос, ориентированных под углом 70° по отношению друг к другу и напоминающих полосы скольжения дислокаций (рис. 4).

Поскольку рентгеноструктурные исследования, способные выявить скачкообразные изменения межатомных расстояний при переходе через $T^* = 220$ К, ранее выполнены не были, для того, чтобы убедиться в наличии структурного фазового перехода, нами была исследована температурная зависимость относительного изменения размера кристалла $\Delta L(T)/L(293)$ вдоль направления **a** (т.е. вдоль полимерных цепей). Образец закреплялся перед объективом микроскопа, и наблюдалось уменьшение L при охлаждении во всем исследованном интервале температур 180–293 К, за исключением узкой области вблизи $T^* = 220$ К, где происходит немонотонное изменение размеров кристалла (рис. 5). Ниже температуры фазового перехода наблюдаются различия в температурном ходе параметра решетки **a** и длины кристалла L (рис. 5). Гистерезиса размеров кристалла при термоциклировании не наблюдалось. Длительное (~ 5 min) пребывание кристалла при T^* сопровождается заметными автоколебаниями поверхности образца с амплитудой $\Delta L/L \sim 0.1\%$. Таким образом, при 220 К происходит структурный фазовый переход первого рода, который сопровождается скачкообразным изменением

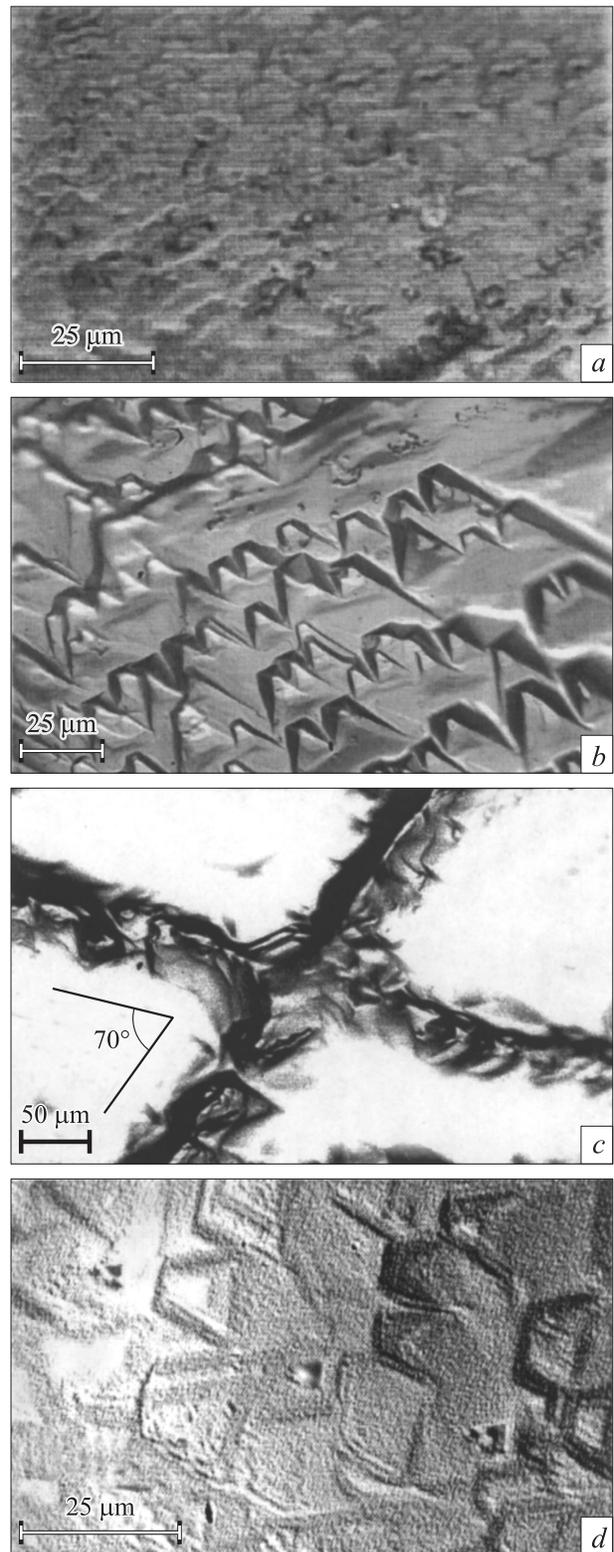


Рис. 3. Поверхность недеформированного образца до (a) и после (b) химического травления, поверхность образца после индентирования (отпечаток индентора в центре) и химического травления (c) и участок поверхности кристалла, подвергнутого двойному травлению после деформирования (d).

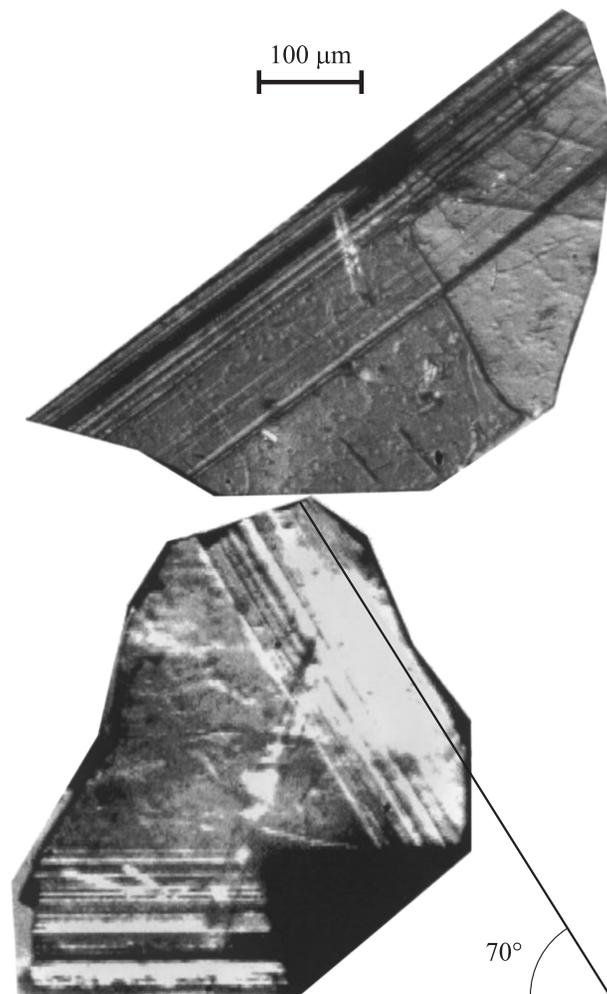


Рис. 4. Фрагменты кристалла $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, деформированного до разрушения.

магнитного момента, микротвердости и размеров кристалла.

В следующей серии опытов были получены ЭПР-спектры нового соединения в растворе и в твердофазном состоянии. При растворении кристаллов в слабополярном толуоле (концентрация $\sim 10^{-5}\%$) наблюдается ЭПР-спектр, состоящий из пяти линий, отвечающих g -фактору $g_L = 2.00$. Замораживание раствора приводит к уширению и слиянию этих линий (кривые 1, 2 на рис. 6). Спектр ЭПР монокристалла (кривые 3–7) представляет собой широкий синглет лоренцевой формы. На фоне этого сигнала наблюдается более слабый спектр при $g = 2.00$, совпадающий по положению и форме со спектром нитронилнитроксильного радикала в замороженном растворе (рис. 6). Понижение температуры до $T = 220$ К приводит к резкой перестройке спектра ЭПР дефектов, которая заключается в расщеплении линий, искажении формы и увеличении их суммарной площади в ~ 10 – 50 раз (рис. 6). Пластическое деформирование кристаллов на 1–3%, при котором число дислокаций

увеличивается на два-три порядка величины, и размывание образцов в порошок со средним размером частиц 1–10 μm , увеличивающее площадь поверхности на два-три порядка величины, не приводит к изменению части спектра при $g = 2.00$, за которую ответственны обнаруженные парамагнитные дефекты.

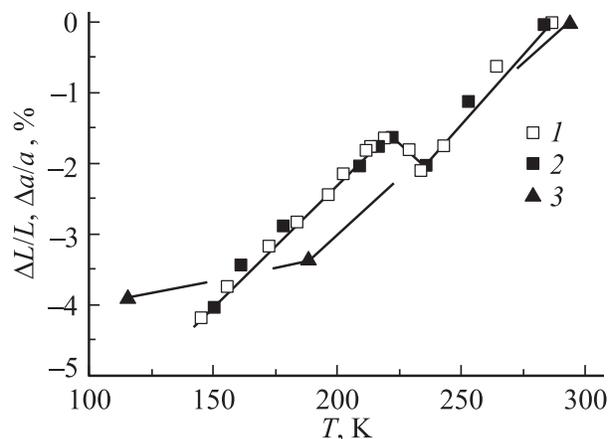


Рис. 5. Температурные зависимости относительного изменения длины грани образца $\Delta L/L(293)$ при охлаждении (1) и нагреве (2); температурная зависимость относительного изменения параметра решетки $\Delta a/a$ по данным рентгеноструктурного анализа [5] (3).

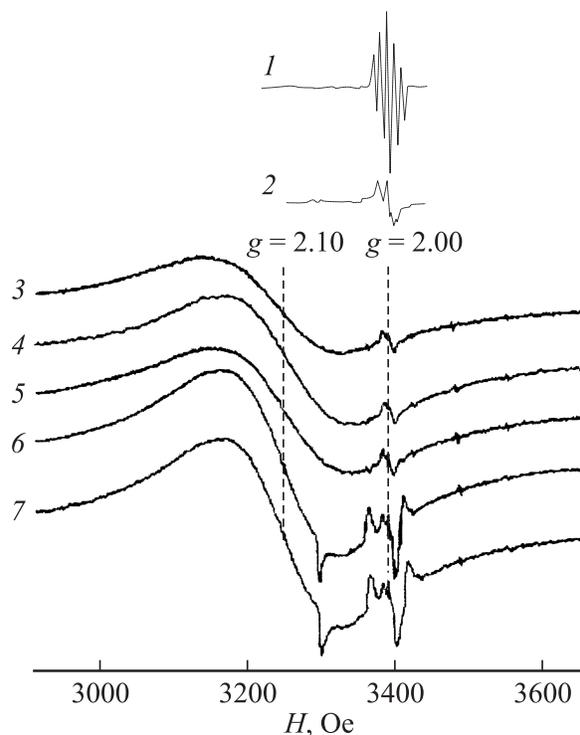


Рис. 6. Спектры ЭПР $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$. 1 — растворенного в толуоле, 2 — в замороженном растворе толуола, 3–7 — монокристалла $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$, ориентированного гранью $a-b$ перпендикулярно постоянному магнитному полю, при температурах 293 (3), 285 (4), 228 (5), 209 (6) и 182 К (7).

3. Обсуждение результатов

Прежде чем обсуждать причины изменения микротвердости кристалла при фазовом переходе (рис. 2, *b*), кратко остановимся на возможных механизмах пластической деформации кристаллов $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ и свойствах дефектов, генерируемых при механическом нагружении. Правильная одинаковая огранка ямок травления, возникающих после индентирования (рис. 3), свидетельствует о том, что они соответствуют дефектам структуры определенной кристаллографической ориентации. Сохранение расположения ямок в окрестности отпечатка индентирования после споллирования слоев толщиной $\sim 50 \mu\text{m}$ означает, что селективное травление позволяет выявлять линейные дефекты, зарождающиеся в результате пластической деформации. Поскольку после двойного травления деформированных кристаллов наблюдаются остроконечные и плоскодонные ямки (рис. 3, *d*), можно предполагать, что под действием поля внутренних механических напряжений происходит смещение линейных дефектов. Вероятнее всего, ими являются дислокации. Ямки травления, выявляемые в отсутствие нагружения (рис. 3, *a*), в этом случае могут соответствовать ростовым дислокациям. Отметим, что ранее из всего обширного набора соединений на основе нитронилнитроксильного радикала и комплексов металлов ростовые дислокации наблюдались только в тонких пленках [8].

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [5,6], полимерные цепочки связаны ван-дер-ваальсовым взаимодействием и „уложены“ в слои, параллельные плоскости $a-b$ (рис. 1, *b*). В этих чередующихся слоях полимерные цепочки расположены по углом 70° по отношению к цепочкам соседнего слоя. Следовательно, углы $\sim 70^\circ$ между лучами розетки индентирования (рис. 3) и между полосами скольжения на поверхности кристалла (рис. 4) могут объясняться наличием выделенных направлений, вдоль которых „уложены“ полимерные молекулы в соседних слоях.

Обнаруженные дефекты структуры способны смещаться в процессе пластической деформации (рис. 3, *d*) и таким образом вносить вклад в значение микротвердости. Поэтому можно предполагать, что скачок H при фазовом переходе (рис. 2, *b*) подобен скачку H в фуллеренах [7], где он объясняется изменением подвижности дислокаций, зависящей от особенностей релаксации энергии в окрестности дислокационных ядер [9]. В исследуемых нами кристаллах замораживание вращения боковых групп F, обнаруженное в [5] по изменению спектров инфракрасного пропускания при фазовом переходе, может вызывать уменьшение подвижности дислокаций и объяснять наблюдаемый эффект увеличения H при понижении температуры ниже 220 К. Еще одной причиной резкого изменения H может быть изменение жесткости и длины внутримолекулярных связей. Например, резкое удлинение CuO_4N_2 -бипирамиды вдоль одной из осей O–Cu–O по данным рентгеноструктурного анализа

происходит в направлении прикладываемого нагружения (рис. 1, *a*).

Переходя к обсуждению магнитных свойств кристаллов, отметим, что измерение зависимости эффективного магнитного момента μ_{eff} от температуры T , выполненное в [5,6], позволило установить, что в интервале 4–300 К дальний магнитный порядок в кристаллах отсутствует, а при $T = 220$ К наблюдается скачкообразное изменение μ_{eff} (рис. 2, *a*) [5]. В [5] предполагалось, что причиной резкого скачка μ_{eff} может быть изменение окружения ионов Cu^{2+} внутри координационных полиэдров CuO_4N_2 и CuO_6 (т. е. длин аксиальных связей Cu–O_L в полиэдрах CuO_6 и Cu–N в полиэдрах CuO_4N_2) при структурном фазовом переходе. Для установления роли дефектов в формировании магнитных свойств кристаллов при фазовом переходе обсудим полученные нами спектры ЭПР.

Широкая линия спектра ЭПР монокристалла соответствует g -фактору, равному 2.08, что хорошо согласуется с ожидаемой величиной $g = (g_{\text{Cu}} + g_{\text{L}})/2$ для обменно-связанной системы медь–нитроксил, где $g_{\text{Cu}} = 2.16$ — g -фактор Cu^{2+} в гексафторацетилацетонате [10]. Подсчет числа спинов, принимающих участие в формировании этого сигнала, показал, что почти все спины кристаллической решетки вносят вклад в этот широкий синглет. Оценка числа спинов, формирующих дополнительный сигнал при $g = 2.00$, дает 10^{-3} от их общего числа в кристалле при $T = 293$ К. Следовательно, соответствующий спектр ЭПР характеризует парамагнитные дефекты. Для установления природы этих дефектов важно, что их спектр практически совпадает со спектром ЭПР замороженного раствора $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ в толуоле (спектр 2 на рис. 6). Спектр ЭПР $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}$ в жидком толуоле состоит из нескольких линий, которые, очевидно, соответствуют переходам между уровнями радикала L^{Et} (спин $1/2$), расщепленными сверхтонким взаимодействием с ядрами N^7 (ядерный спин 1) (спектр 1 на рис. 6). Уширение и слияние этих линий при замораживании толуола, по-видимому, происходит за счет уменьшения вращательной подвижности радикала (рис. 6). Можно предполагать, что к такому же результату приводит низкая вращательная подвижность радикалов L^{Et} в монокристаллах, а парамагнитные дефекты, формирующие спектр при $g = 2.00$, содержат L^{Et} .

Какова причина этих парамагнитных центров? Поскольку после пластического деформирования кристаллов изменений ЭПР-спектра при $g = 2.00$ не наблюдается, можно предполагать, что зарождение и движение дефектов, возникающих при пластической деформации, не сопровождается разрывами полимерных цепей, а сводится к смещению молекул относительно друг друга. Кроме того, такой способ образования дефектов требует значительно меньшей энергии по сравнению со случаем, когда необходимо разрывать внутримолекулярные химические связи. Таким образом, дефекты, зарождающиеся при деформировании, не вносят вклада в сигнал ЭПР при $g = 2.00$.

Можно было бы предполагать, что обнаруженными парамагнитными центрами являются радикалы L^{Et} , например, „зажатые“ между молекулами, формирующими решетку. В этом случае число спинов дефектов не должно зависеть от температуры. В действительности при $T \sim 220$ К наблюдается резкое возрастание числа спинов парамагнитных дефектов с $g = 2.00$, которое эквивалентно увеличению эффективного магнитного момента на 3–5% величины (т.е. сопоставимо с величиной скачка μ_{eff} , обнаруженного в [5,6]) (рис. 6). Поэтому более вероятно, что такими дефектами являются обрывы полимерных цепей, возникающие в результате изменения размеров молекул и теплового расширения кристаллов. В этом случае средняя длина полимерной цепи должна составлять $\sim 10^3$ фрагментов при $T > 220$ К и $\sim 10^2$ фрагментов при $T < 220$ К. В пользу этого предположения свидетельствует также то, что „слабым звеном“ цепи является связь с радикалом L^{Et} , т.е. при механическом растяжении и разрыве цепи именно радикал L^{Et} должен вносить дополнительный вклад в формирование спектра ЭПР.

Восстановление спектра ЭПР при отогреве кристаллов выше точки фазового перехода (т.е. исчезновение парамагнитных дефектов, появившихся при охлаждении) может означать, что увеличение подвижности радикалов позволяет им восстанавливать исходные химические связи с разорванной полимерной молекулой. Подобное обратимое зарождение дефектов свойственно и для той их части, которая обуславливает различие температурных зависимостей относительного изменения параметра решетки $\Delta a/a$ и длины кристалла $\Delta L/L$, ниже температуры фазового перехода (рис. 5). Поскольку гистерезис длины кристалла в цикле охлаждение–нагрев не наблюдается (рис. 5), можно предполагать, что при каждой температуре ниже $T = 220$ К существует определенная равновесная концентрация этих дефектов.

Таким образом, в настоящей работе получены следующие основные результаты.

Установлено, что в молекулярных гетероспиновых кристаллах $Cu(hfac)_2L^{Et}$ при $T = 220$ К происходит структурный фазовый переход, который сопровождается скачкообразным изменением микротвердости, размеров образца, а также параметров спектра ЭПР.

Выявлены два типа различных дефектов структуры: линейные дефекты, зарождающиеся при пластической деформации (ими могут быть дислокации, микродвойники и т.п.), и парамагнитные центры, содержащие нитронилнитроксильный радикал L^{Et} . Установлено, что пластическая деформация кристаллов сопровождается зарождением и смещением линейных дефектов, наличие которых не влияет на вид спектра ЭПР. Отметим, что подвижные дислокации в полимерах до сих пор не были обнаружены экспериментально, однако возможность их возникновения подтверждается результатами моделирования методами молекулярной динамики [11,12].

Парамагнитные дефекты, являющиеся, по-видимому, обрывами полимерных цепей, напротив, вносят существенный вклад в изменение эффективного магнитного момента образца при фазовом переходе. Наличие последних необходимо учитывать для адекватной интерпретации магнитных свойств бездефектной части кристалла. Обнаруженные парамагнитные центры могут служить спиновыми метками для исследования магнитного состояния кристаллической решетки, поскольку их спектр ЭПР обладает высокой чувствительностью к изменениям структуры и межатомных расстояний.

Список литературы

- [1] А.Л. Бучаченко. Успехи химии **59**, 529 (1990).
- [2] В.И. Овчаренко, Р.З. Сагдеев. Успехи химии **68**, 381 (1999).
- [3] Molecular magnetism / Ed. Koichi Itoh and Minoru Kinoshita. Gordon and Breach Science Publ., Tokyo (2000).
- [4] V.I. Ovcharenko, S.V. Fokin, G.V. Romanenko, Yu.G. Shvedenkov, V.N. Ikorskii, E.V. Tretiakov, S.F. Vasilevskii. Mol. Phys. **100**, 1300 (2002).
- [5] В.И. Овчаренко, С.В. Фокин, Г.В. Романенко, Ю.Г. Шведенков, В.Н. Икорский, Е.В. Третьяков, С.Ф. Василевский. ЖСХ **43**, 163 (2002).
- [6] А.Л. Бучаченко. Материалы I Всерос. конф. „Высокоспиновые молекулы и молекулярные ферромагнетики“ (2002). С. 1.
- [7] M. Tachibana, M. Michiyama, K. Kojima. Phys. Rev. B **49**, 14945 (1994).
- [8] J. Fraxedas, J. Caro, A. Figueras, P. Gorostiza, F. Sanz. Surf. Sci. **415**, 241 (1998).
- [9] В.Д. Нацик, С.В. Лубенец, Л.С. Фоменко. ФНТ **22**, 264 (1996).
- [10] А.А. Шкляев, В.Ф. Ануфриенко. ЖСХ **16**, 1082 (1975).
- [11] G.L. Liang, D.W. Noid, B.G. Sumpter, B. Wunderlich. J. Phys. Chem. **98**, 11 739 (1994).
- [12] B. Wunderlich, S.N. Kreitmeyer. MRS Bull. **XX**, 17 (1995).