

УДК 537.94
PACS number(s): 71.70.Ch, 78.30.Hv, 78.40.Na

СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ І ДОМЕННА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В. Капустяник, Ю. Корчак, А. Батюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Тарнавського, 107, 79017 Львів
e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk*

Проведено дослідження спектрів поглинання в області енергій 1,5–3 еВ і доменної структури кристала триметиламін трихлоркупрату дигідрату $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в температурному діапазоні 290÷314,5 К. Проідентифіковано смуги поглинання, які відповідають внутрішнім переходам в іоні Cu^{2+} . Визначено, що край оптичного поглинання досліджуваних кристалів у вихідній фазі не залежить від емпіричного правила Урбаха. На підставі одержаних даних зроблено висновки про силу і симетрію кристалічного поля в комплексах іонів міді.

Ключові слова: триметиламін, смуги поглинання, кристалічне поле, домени.

У статті досліджено доменну структуру і спектри поглинання кристалів триметиламінітрихлоркупрату дигідрату $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (далі ТГМА- CuCl_3). Фазові переходи (ФП) в кристалі $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ були предметом досліджень рентгеноструктурними [1] та діелектричними [2] методами. Кристал належить до квазіодномірних сполук завдяки наявності в його структурі нескінченних ланцюгів комплексів іонів міді, і поводить себе як дуже слабкий гейзенбергівський феромагнетик. Магнітне впорядкування простежують при температурах, нижчих від 1 К. Кристалічна структура ТГМА- CuCl_3 при кімнатній температурі характеризується такими параметрами: $M_f=627,3$, просторова група симетрії – $Pbca$; $a=11,082 \text{ \AA}$, $b=15,850 \text{ \AA}$, $c=19,864 \text{ \AA}$, $Z=4$ [1]. Дослідження діелектричних властивостей свідчать про наявність фазових переходів (ФП) при температурах 198 та 223 К, імовірно, між двома сегнетоеластичними фазами. Метою наших досліджень було визначення структурних змін і одержання інформації про стан оптичних і спектральних властивостей кристалів ТГМА- CuCl_3 в ділянці високотемпературного ФП.

Зразками для досліджень є водні розчини солей $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ та $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, взяті у стехіометричному співвідношенні, методом повільного випаровування при кімнатній температурі. Зразки для вимірювання спектрів поглинання мали вигляд пластин завтовшки 0,1÷1,5 мм.

Вимірювали спектри оптичного поглинання за допомогою дзеркального монохроматора ЗМР-3, що забезпечував у вимірюваній ділянці ($\lambda=350\div 800 \text{ нм}$) точність визначення енергії фотонів, не нижчу від 10^{-3} еВ. Коефіцієнт поглинання

розраховували за стандартною методикою двох товщин [6]. Точність вимірювання коефіцієнта поглинання становила $\approx 1\%$. Температуру в процесі вимірювань витримували з точністю $\pm 0,05$ К.

З метою дослідження оптичної однорідності і доменної структури зразка використовували низькотемпературну камеру, в якій охолодження зразків виконували продуванням парою азоту і поляризаційний мікроскоп, спряжений з цифровою камерою. Вимірювали кути розвороту індикатрис доменів в режимі повільного нагрівання шляхом вимірювання кутів поворотів столика мікроскопа Φ_1 і Φ_2 , котрі відповідають положенням загасання сусідніх доменів, що розміщені між схрещеними поляризаторами. Кут розвороту оптичних індикатрис доменів Φ визначений як $\Phi = (\Phi_1 - \Phi_2)/2$.

На рис. 1 показано поляризовані і неполяризовані спектри поглинання, отримані при кімнатній температурі для різних зрізів кристала TlMA-CuCl_3 . Проведення вимірювань у неполяризованому світлі дає змогу суттєво підвищити чутливість вимірювальної системи і спостерігати одночасно всі можливі смуги поглинання під час поширення світла вздовж вибраного напрямку. У низькочастотній частині отриманих спектрів простежено широку інтенсивну смугу, яка може бути віднесена до внутрішніх переходів іонів Cu^{2+} в ділянці низької симетрії. Ця смуга за допомогою стандартної комп'ютерної методики [6] може бути розділена на окремі гаусівські контури (рис. 1, б). Кожний гаусівський контур відповідає переходу з основного рівня на один із збуджених рівнів електронної конфігурації $3d^9$ [6]. Основним критерієм вибору параметрів елементарних контурів є максимальний збіг їхньої вислідної з експериментальними даними.

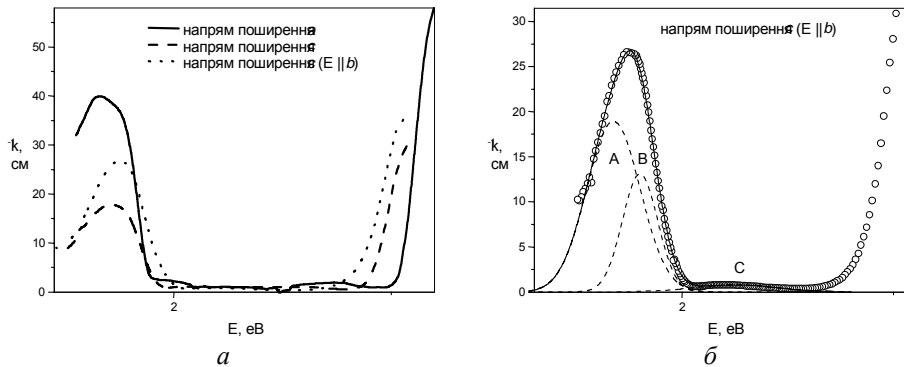


Рис. 1. Спектри поглинання кристала TlMA-CuCl_3 для різних напрямів поширення світла

Для віднесення отриманих контурів до відповідних переходів в конфігурації $3d^9$ потрібно звернутися до результатів рентгеноструктурного аналізу. Відповідно до даних [1] метал-галоген-гідратні (МГГ) комплекси мають форму октаєдрів, об'єднаних у ланцюги, спрямовані вздовж осі a . При цьому іон міді характеризується координацією (4+2), в якій чотири атоми хлору перебувають на відстанях близько 2,8 та 2,3 Å, а дві інші вершини деформованого октаєдра займають атоми кисню, що розміщені на відстані ~ 2 Å від атома міді. З огляду на це, під час аналізу спектрів $d-d$ -поглинання іонів міді доцільно вибрати молекулярну систему координат, пов'язану з тетрагонально спотвореними

МГГ комплексами, осі якої не збігаються з осями кристалографічної системи координат: за вісь z приймається вісь b , осі x і y відповідають осям $[101]$ і $[10\bar{1}]$, відповідно. Аналізуючи отримані спектри, треба мати на увазі, що реальна симетрія МГГ комплексу є нижчою від тетрагональної, зокрема, у високотемпературній фазі – C_{2h} . Таке визначення позиційної симетрії деформованих октаедрів підтверджене і енергетичним розташуванням смуг (табл. 1).

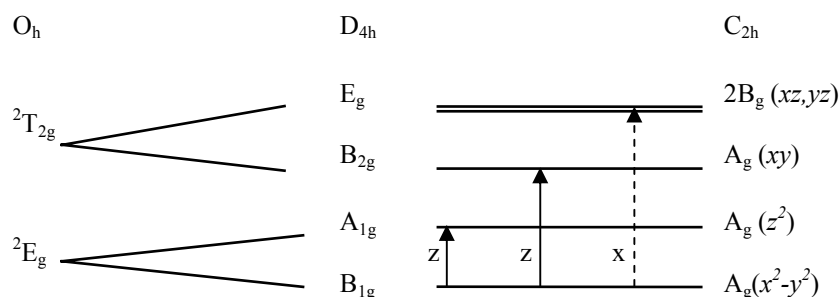
Таблиця 1

Ідентифікація смуг поглинання, які відповідають внутрішнім переходам в іоні Cu^{2+} для температури $T=291,3$ К

Позначення смуг	Переходи з рівня (x^2-y^2) на	Енергія максимумів смуг, еВ (cm^{-1})	Поляризація світла*
A	z^2	1,674 (13490)	z (E b)
B	xy	1,801 (14510)	z (E b)
C	xz, yz	2,254 (18160)	x (E [101])

* Поляризація світла відносно системи координат, зв'язаної з МГГ поліедром (в дужках – поляризація світла в кристалографічній системі координат).

Деформація октаедричного МГГ комплексу до тетрагональної (D_{4h}) і нижчої симетрії (C_{2h}) супроводжується розщепленням енергетичних рівнів електронної конфігурації $3d^9$ іона Cu^{2+} за такою схемою [5]:



Отже, головним рівнем у цій конфігурації є рівень (x^2-y^2) . Виділені смуги поглинання відповідають переходам з нього на збуджені рівні (табл. 1). На рис. 2 показано параметри кристалічного поля і моделі кутового перекривання. Вони розраховані в наближенні тетрагонального кристалічного поля (D_{4h}) з використанням програмного пакета “*CrysTool 1,0*” на підставі даних про температурну зміну положення смуг A , B і C (рис. 2, б). Опис принципів розрахунку і квантово-механічних основ роботи пакета наведено в [7]. За величиною згадані параметри схожі до параметрів, отриманих для кристалів $[NH_3C_3H_7]_2CuCl_4$ (PA- $CuCl_4$), $[NH_3C_2H_5]_2CuCl_4$ (EA- $CuCl_4$) і $NH_2(CH_3)_2CuCl_3$ (DMA- $CuCl_3$) [7, 0], які характеризуються витягнутим октаедричним і квадратно-пірамідальним (для DMA- $CuCl_3$) оточенням іона міді. Причому параметри, які описують аксіальні складові у TgMA- $CuCl_3$ більші, ніж у названих кристалів, а параметри, що описують екваторіальні зв'язки, практично збігаються. Це

пояснюють тим, що аксіальними лігандами в TgMA-CuCl₃ слугують молекули води, які створюють дещо більше кристалічне поле порівняно з лігандами-галогенами. Водночас близькість розмірів перелічених параметрів підтверджує, що кристалічна структура TgMA-CuCl₃ справді містить тетрагонально здеформовані МГГ комплекси. Розрахована за допомогою "Crys Tool 1.0" усереднена відстань мідь-хлор ($a \approx 2,49 \text{ \AA}$) комплексу CuCl₄ у кристалі TgMA-CuCl₃ добре узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу ($a \approx 2,56 \text{ \AA}$) [1]. Загалом, температурна зміна параметрів кристалічного поля і відповідних відстаней метал-ліганд свідчить про те, що ступінь деформації МГГ октаедра слабо змінюється з температурою. Тільки при $T > 309 \text{ K}$ виявлено деяке зростання ступеня тетрагонального спотворення (рис. 2, в).

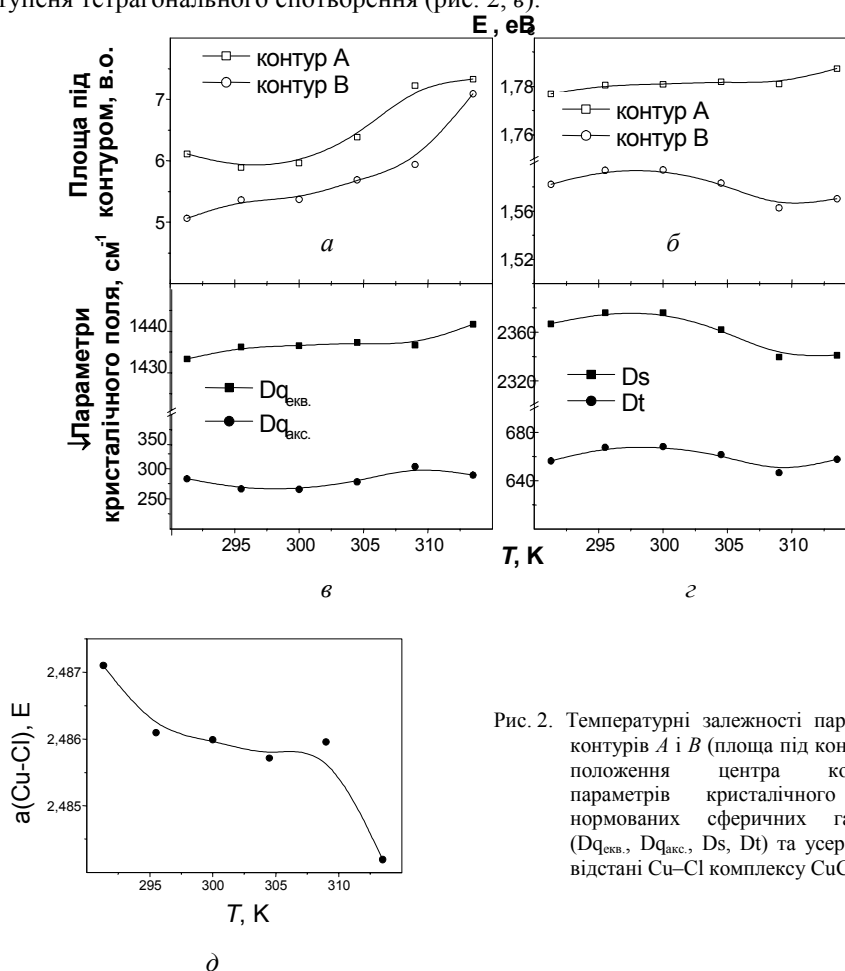


Рис. 2. Температурні залежності параметрів контурів A і B (площа під контуром і положення центра контуру), параметрів кристалічного поля нормованих сферичних гармонік ($Dq_{\text{екв.}}$, $Dq_{\text{акс.}}$, Ds , Dt) та усередненої відстані Cu-Cl комплексу CuCl₄

Потрібно також зазначити, що виявлений помітний плеохроїзм кристала TgMA-CuCl₃ (рис. 1, а) цілком узгоджується з квазіодномірною організацією структури.

Можливості проведення низькотемпературних досліджень абсорбційних спектрів обмежувались тим, що в атмосфері пари азоту, яку використовують для

охладження зразка, з нього починає екстрагуватися вода. Аналогічну ситуацію спостерігали і під час нагрівання кристала до температур, вищих від $T^*=314,5$ К.

Починаючи з енергії $\sim 2,8$ еВ, у абсорбційних спектрах кристала простежено різке зростання коефіцієнта поглинання (рис. 1, *a*), яке можна віднести до потужної крайової смуги поглинання. Як свідчить аналіз, на відміну від близьких за хімічним складом кристалів [7, 0], температурна еволюція низькочастотного краю цієї смуги в діапазоні $290\div 314,5$ К не залежить від емпіричного правила Урбаха [2], оскільки залежності $\ln k=f(h\nu)$ (рис. 3, *a*), одержані при різних температурах, не сходяться в одній точці. Серед можливих причин невиконання правила Урбаха в кристалах такого типу виділяють існування несумірної модуляції, розсіяння на дрібних доменах в околі ФП або із суперпозицією крайових смуг різної природи, для кожної з яких характерний свій нахил залежності $\ln k=f(h\nu)$. Саме останній варіант вважають найімовірнішим для кристала $TgMA-CuCl_3$, оскільки при кімнатній температурі в ньому не виявлена несумірна модуляція [7] і під час спостереження доменної структури не простежено мультиплікації доменів, а отримані значення $\sigma(T)$ займають проміжне становище між типовими значеннями для смуги перенесення заряду [3] і екситонної смуги [0]. З іншого боку, схожу ситуацію з накладанням двох крайових смуг різної природи спостерігали в одній із фаз уже згаданого кристала $EA-CuCl_4$ [6].

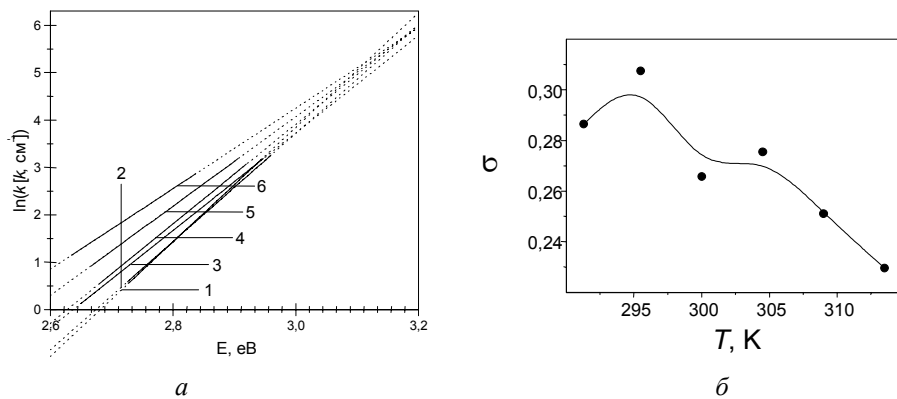


Рис. 3. Залежності $\ln k=f(h\nu)$ для різних температур (*a*) і температурна залежність параметра $\sigma(T)$ (*б*): 1 – $T=291,3$; 2 – $T=295,5$ К; 3 – $T=300$ К; 4 – $T=304,5$ К; 5 – $T=309$ К; 6 – $T=313,5$ К

У високотемпературній фазі на *c*-зрізі кристала виявлено домени із 180° -ми стінками. Кут розвороту оптичних індикатрис доменів становить $2\Phi = 21,5^\circ$. З'ясовано, що кут 2Φ практично не змінюється під час охолодження кристала від $T=314,5$ К аж до фазового переходу при T_1 . Цей раніше невідомий ФП I-го роду вперше спостерігали в наших попередніх діелектричних та дилатометричних дослідженнях [7]. Він характеризується значним температурним гістерезисом: $T_1^{\text{охол}} = 198$ К, $T_1^{\text{нагр}} = 223$ К. Як припускали в [7], найімовірніше – це перехід між двома сегнетоеластичними фазами.

Нижче від T_1 доменну структуру не досліджували через те, що як уже згадувалось, зразок в атмосфері азоту зазнає погіршення оптичної якості внаслідок екстракції кристалізаційної води. Для того, щоб запобігти псуванню зразка, його

поверхню покривали прозорим маслом, яке замерзає при температурах, близьких до T_1 .



Рис. 4. Доменна структура кристала TtMA-CuCl_3 за кімнатної температури при різних положеннях столика мікроскопа, що відповідають затемненню двох груп доменів

Комплексні оптико-спектральні дослідження дали змогу суттєво доповнити інформацію про структуру і фізичні властивості кристала TtMA-CuCl_3 . Спектральні дослідження підтвердили тетрагонально спотворену симетрію комплексу іона міді. Розраховані параметри кристалічного поля добре узгоджуються з даними рентгеноструктурного аналізу, а також виявилися близькими до відповідних параметрів кристалів зі схожою структурою комплексів іонів міді: PA-CuCl_4 , EA-CuCl_4 [7]. Водночас “заміщення” аксіальних іонів хлору на молекули води у досліджуваному кристалі супроводжується збільшенням розмірів аксіального кристалічного поля.

Визначено, що на відміну від більшості кристалів алкіламіногалогенметалатів, край оптичного поглинання в TtMA-CuCl_3 не залежить від емпіричного правила Урбаха принаймні у високотемпературній фазі кристала. Причиною цього явища можна вважати накладання двох крайових смуг різної природи. З досліджень кристала EA-CuCl_4 [7] за аналогією припустімо, що це, відповідно, смуга перенесення заряду і екситонна смуга, що відповідає переходу електрона з лігандів на амонійну групу [7].

Поляризаційні дослідження дали змогу визначити сегнетоеластичний характер високотемпературної фази. Виявлені домени із 180° -ми стінками узгоджуються з моноклінною симетрією цієї фази.

1. Влох О.Г., Капустянык В.Б., Половинко И.И., Свелеба С.А. и др. Температурная зависимость края собственного поглощения сегнетоэлектрических кристаллов $(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2\text{CuCl}_4$ // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56. № 1. С. 86–89.
2. Заметин В.И., Якубовский М.А., Рабкин Л.М. Аномалии края поглощения при фазовых переходах // ФТТ. 1979. Т. 21. № 2. С. 491–499.
3. Капустянык В.Б. Оптические свойства протонного проводника $(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2\text{CoCl}_4$ // Журн. прикл. спектр. 1998. Т. 65. № 3. С. 412–418.
4. Капустянык В.Б., Корчак Ю.М., Бажан В.В., Элияшевский Ю.И. Температурное изменение электронных спектров кристалла $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CuCl}_3$ при фазовых переходах // Журн. прикл. спектр. 2002. Т. 69. С. 352–357.
5. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. // М.: Мир, 1985. Т. 1. 493 с.; Т. 2. 445 с.
6. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. // М.: Наука, 1976. 267 с.
7. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. // М.: Наука, 1977. 336 с.
8. Kapustianyk V.B., Vazhan V.V., Korchak Yu.M. Electronic Spectra and Crystal Structure of the Layered Compounds $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ ($n=2, 3$) in the Region of their Phase Transitions // Phys. Stat. Sol. (b). 2002. Vol. 234. N 2. P. 674–688.
9. Korchak Yu., Kapustianik V., Batiuk A., Girnyk I., Czaplá Z., Dacko S. Dielectric and Dilatometric Properties of $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Low dimensional Ferroics // Acta Phys. Polonica. 2004. Vol. 106. N 1. P. 39–49.
10. Pabst I., Bats J.W. Refinement of Trimethylammonium Trichlorocuprate(II) Dihydrate, $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3][\text{CuCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Acta cryst. 1985. Vol. 41. P. 1297–1299.

ABSORPTION SPECTRA AND DOMAIN STRUCTURE OF $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CRYSTALS

V. Kapustianyk, Yu. Korchak, A. Batiuk

*Lviv Ivan Franko National University,
Tarnavskogo st., 107 UA-79017, Lviv
e-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk*

The investigations of the absorption spectra in the energy region of 1,5–3 eV and domain structure of trimethylammonium trichlorocuprate dihydrate $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were performed at the temperatures 290–314,5 K. The absorption bands corresponding to the internal transitions of Cu^{2+} ion have been identified. It has been found that the optical absorption edge of the investigated crystals does not follow the empiric Urbach's rule. On the basis of the obtained data the conclusions about crystal field strength and symmetry have been made.

Key words: trimethylammonium, absorption bands, crystal field, domains.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2004

Прийнята до друку 21.11.2005