

УДК 537.226.3

## ВЛИЯНИЕ ДЕЙТЕРИРОВАНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$

Э. А. Боброва, В. М. Варикаш

Исследованы температурные зависимости термического расширения, теплоемкости и диэлектрической проницаемости нового сегнетоэлектрического кристалла  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  и его дейтерированного аналога. Рассчитаны коэффициенты  $dT_{c1}/dp$  и  $dT_{c2}/dp$  объектов исследования. Проведено сравнение действия гидростатического давления и дейтерирования на кристалл  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ .

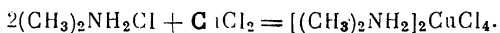
Среди кристаллов с общей формулой  $A_2\text{BX}_4$  особое место занимает семейство со структурой  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ . В нем насчитывается более десятка кристаллов, являющихся несобственными сегнетоэлектриками, обладающих определенной последовательностью фаз с одинаковыми пространственными группами в соответствующих фазах. Кристаллы, у которых тетраэдрические группы представлены  $\text{Me}\Gamma_4$ , где Me — двухвалентный металл, а  $\Gamma$  — галоген, можно разделить на две группы известных сегнетоэлектриков: I) кристаллы, где A — ион щелочного металла или аммония; II) кристаллы, где A — ион тетраметиламмония. Для кристаллов I группы характерны широкие температурные диапазоны (до 250 К) существования несоразмерной и сегнетоэлектрической фаз, параметр мультипликации элементарной ячейки при переходе в сегнетоэлектрическую фазу равен 3, максимальное значение диэлектрической проницаемости при температуре  $T_c$  порядка нескольких сотен. Кристаллы II группы обладают узкими интервалами (не более 30 К для несоразмерной и 6—2 К для сегнетоэлектрической) существования фаз. Параметр мультипликации элементарной ячейки при  $T_c$  равен 5, максимальное значение  $\epsilon$  при температуре  $T_c$  порядка нескольких десятков.

Нами была выращена новая группа кристаллов, химически изоморфных известным сегнетоэлектрическим кристаллам типа  $A_2\text{Me}\Gamma_4$ , по размеру катиона занимающая промежуточное положение между двумя описанными группами. Общая формула кристаллов этой группы  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{MeCl}_4$ , где Me — Zn, Co, Cd, Cu.

Принадлежащий этой группе кристалл  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  является новым сегнетоэлектриком с двумя точками Кюри при  $-20^\circ\text{C}$  и  $6.5^\circ\text{C}$  [1]. Результаты исследования диэлектрической проницаемости и термического расширения [1, 2] указывают на то, что оба фазовых перехода являются переходами первого рода, а фазовый переход при  $T_{c1}$  является несобственным сегнетоэлектрическим переходом.

Как известно [3], дейтерирование тетраметиламмонийсодержащих кристаллов, принадлежащих семейству  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ , заметно изменяет их физические свойства: в  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{ZnCl}_4$  исчезает сегнетоэлектрическая фаза, а в  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CoCl}_4$  исчезает вторая несоразмерная фаза и уменьшается температурный диапазон существования сегнетоэлектрической фазы. Исследование частично дейтерированных кристаллов  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{D}_x\text{CuCl}_4$  показало [4], что с увеличением содержания дейтерия в кристалле  $T_{c1}$  сдвигается вниз, а  $T_{c2}$  вверх по температурной шкале.

Кристалл  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  был выращен методом изотермического испарения растворителя при температуре  $28^\circ\text{C}$  из насыщенного водного раствора солей диметиламингидрохлорида и хлорида меди, взятых в стехиометрическом соотношении



Химический состав кристалла определен методами титрования меди, хлора и азота. Содержание азота и углерода определялось при помощи C—N—H-анализатора. Так как габитус кристаллов  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  и  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{CuBr}_4$  сходен, направление кристаллофизических осей выбиралось аналогично [5].

Дейтерирование кристалла выполнялось путем многократной перекристаллизации диметилхлоркупрата в тяжелой воде, а также выращиванием кристаллов из раствора соответствующих хлоридов в тяжелой воде с последующей перекристаллизацией в  $\text{D}_2\text{O}$ .

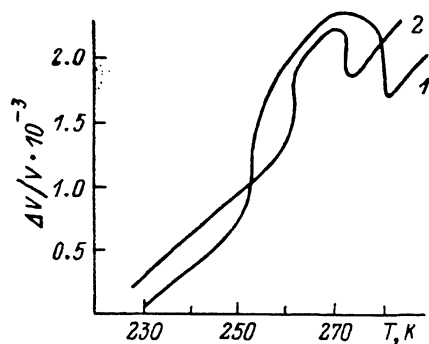


Рис. 1. Температурная зависимость относительного объема расширения кристаллов  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  (1) и его дейтерированного аналога (2).

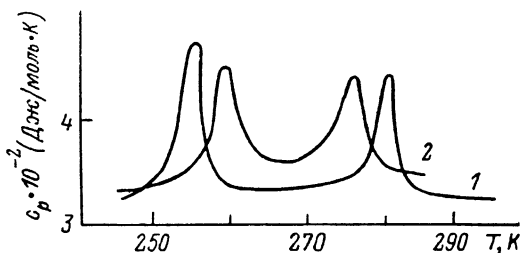


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  (1) и его дейтерированного аналога (2).

Термическое расширение кристаллов исследовалось на кварцевом dilatометре. Для преобразования механического сигнала в электрический использовался механотрон 6МХ30. Образцы изготавливались в виде столбиков размерами  $2 \times 2 \times 10$  мм, вырезанных вдоль трех кристаллографических направлений. Погрешность измерений составляла 4.6%. В качестве эталона для градуировки dilatометра использовался монокристалл NaCl.

Теплоемкость измерялась на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М. Образцы изготавливались в виде таблеток диаметром 1 см и запаковывались в алюминиевые контейнеры. Количество вещества, используемого при изготовлении одного образца, составляло 50—150 мг. Градуировка прибора производилась при помощи эталонного образца корунда. Погрешность составляла 1%.

Исследования диэлектрической проницаемости проводилось с помощью RCL-измерителя Е7-8. Образцы изготавливались в виде прямоугольных пластинок размерами  $4 \times 4 \times 1$  мм. Для нанесения электродов использовалось сусальное золото. Расчет  $\epsilon$  проводился по формуле плоского конденсатора. Погрешность составляла 6%.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена температурная зависимость изменения относительного объема кристалла  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  (1) и его дейтерированного аналога (2). Скачки относительного объема при фазовых переходах

$T_{c1}$  составляли  $-3.7 \cdot 10^{-4}$  и  $-2.5 \cdot 10^{-4}$ ,  $T_{c2} - 4.2 \cdot 10^{-4}$  и  $4.2 \cdot 10^{-4}$  для чистого и дейтерированного кристаллов соответственно. Из приведенных данных следует, что дейтерирование не меняет рода фазовых переходов.

Зависимость теплоемкости от температуры кристаллов  $[(CH_3)_2NH_2]_2CuCl_4$  и его дейтерированного аналога представлены на рис. 2. Рассчитанные по данным  $c_p(T)$  значения изменений энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристалл	T, K	$\Delta H$ , Дж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль · K)
$[(CH_3)_2NH_2]_2CuCl_4$	279	535	1.92
	253	547	2.18
$d'[(CH_3)_2NH_2]_2CuCl_4$	275	413	1.50
	255	480	1.88

Как показало исследование диэлектрической проницаемости частично дейтерированных кристаллов  $[(CH_3)_2NH_2]_2CuCl_4$  в области температур, близких  $T_{c1}$  (рис. 3), при увеличении концентрации дейтерия скачок  $\epsilon$  сдвигается в сторону более низких температур, а максимум  $\epsilon$  соответствует температуре  $T_{c1}$  недеийтерированного кристалла. Температуры, при которых проявляются скачки диэлектрической проницаемости, соответствуют температурам, при которых наблюдаются скачки объема и аномалии теплоемкости.

Сопоставление данных по исследованию теплоемкости и термического расширения позволяет рассчитать барические коэффициенты  $dT_{c1}/dp$  и  $dT_{c2}/dp$  исследуемых кристаллов. Рассчитанные по уравнению Клапейрона—Клаузиуса коэффициенты  $dT_c/dp$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кристалл	$T_c$ , K	$dT_c/dp$ , K/кбар
$[(CH_3)_2NH_2]_2CuCl_4$	279	-4.5
	253	4.5
$d'[(CH_3)_2NH_{2-x}D_x]_2CuCl_4$	275	-4.4
	255	5.6

С учетом полученных значений коэффициентов  $dT_c/dp$  можно сделать вывод, что под действием гидростатического давления температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы будет уменьшаться и при давлении порядка 3 кбар она должна исчезнуть. Аналогичным образом ведут себя под действием гидростатического давления все сегнетоэлектрические кристаллы семейства  $\beta$ - $K_2SO_4$  (табл. 3).

Несмотря на то что в кристаллах, содержащих в качестве катиона ион тетраметиламмония, оба коэффициента  $dT_{c1}/dp$  и  $dT_{c2}/dp$  положительны,

Таблица 3

Кристаллы	$dT_{c1}/dp$ , K/кбар	$dT_{c2}/dp$ , K/кбар	$p_0$ , кбар
$K_2SeO_4$	-13.0 [6]		
$K_2ZnCl_4$	-8.5 [6]		
$Rb_2ZnCl_4$	-8.0 [6]		
$[(CH_3)_4N]_2ZnCl_4$	20.0 [7]	26.0 [7]	1.3 [7]
$[(CH_3)_4N]_2CoCl_4$	20.0 [7]	26.0 [7]	1.0 [7]
$[(CH_3)_4N]_2CuBr_4$	12.0 [8]	37.0 [8]	1.9 [8]

так как  $dT_{c1}/dp < dT_{c2}/dp$ , с увеличением давления температурный диапазон существования сегнетоэлектрической фазы уменьшается и при некотором давлении  $p_0$  она исчезает.

При растворении в тяжелой воде комплексного соединения  $[(CH_3)_2NH_2]_2CuCl_4$  замена водорода дейтерием может происходить только при разрыве N—H-связей, поскольку, несмотря на то что энергии связи C—H и N—H сравнимы (85 и 83 ккал/моль соответственно), связь C—H является неполярной и в водных растворах не разрывается, а связь N—H является сильно полярной и при растворении в полярном растворителе

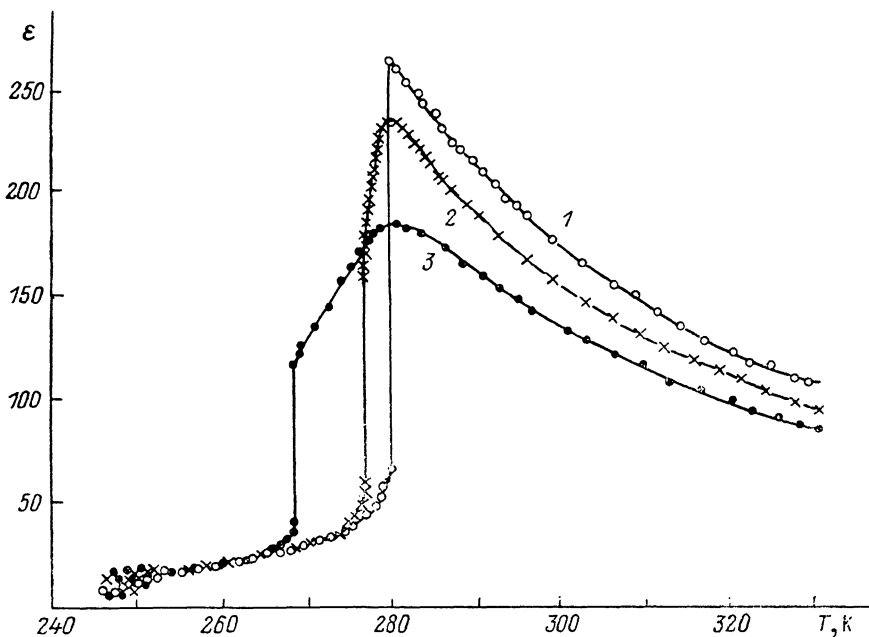


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов  $[(CH_3)_2NH_{2-x}D_x]_2CuCl_4$ , где  $x_1=0$ ,  $x_2 < x_3$ .

( $D_2O$ ) подвижный атом водорода из этой связи легко отделяется и переходит в раствор в виде иона  $H^+$  с последующим замещением его дейтерием из раствора. Таким образом, используемый нами метод позволяет получить частично дейтерированные кристаллы с общей формулой  $[(CH_3)_2NH_{2-x}D_x]_2CuCl_4$ .

Сопоставление действия гидростатического давления на кристалл  $[(CH_3)_2NH_2]_2CuCl_4$  с эффектом дейтерирования показывает, что введение в него дейтерия вместо водорода, находящегося в N—H связях, аналогично действию гидростатического давления, в то время как в сегнетоэлектрических кристаллах семейства  $\beta-K_2SO_4$ , содержащих в качестве катиона тетраметиламмоний, дейтерирование приводит к результату, аналогичному приложению отрицательного гидростатического давления  $p = -5$  кбар.

Такое различие в поведении кристаллов, содержащих в качестве катиона диметиламмоний и тетраметиламмоний, возможно, объясняется различным характером внедрения дейтерия в катионы: дейтерирование тетраметиламмония приводит как к увеличению радиуса катиона, так и увеличению его массы, в то время как дейтерирование диметиламмония только увеличивает массу катиона, не изменяя его максимального радиуса (рис. 4).

Известно, что в кристаллах семейства  $\beta-K_2SO_4$  фазовые переходы из верхней параэлектрической фазы, приводящие к понижению симметрии, носят триггерный характер — смещение катиона сопровождается упорядочением

дочением тетраэдрических групп. Знак барического коэффициента  $dT_{c1}/dp$  в точке фазового перехода указывает, какой процесс имеет преимущество. Отрицательный знак  $dT_{c1}/dp$  говорит о том, что в кристалле  $[(CH_3)_2NH_2]_2CuCl_4$  фазовый переход в точке  $T_{c1}$  является переходом типа смещения. Сравнение величин барических коэффициентов  $dT_{c1}/dp$  чистого и дейтерированного кристаллов указывает на увеличение роли упорядочения тетраэдров по сравнению со смещением катионов в механизме фазового перехода при дейтерировании кристаллов, однако как в дейтерированных, так и в исходных кристаллах основным механизмом фазового перехода является смещение. Такой вывод согласуется с данными работы [9] по исследованию фазовых переходов в кристаллах  $K_2SeO_4$ ,  $K_2ZnCl_4$ ,  $Rb_2ZnCl_4$ , где показано, что с уменьшением массы катиона по сравнению с анионом фазовый переход типа смещения переходит в фазовый переход типа порядок—беспорядок.

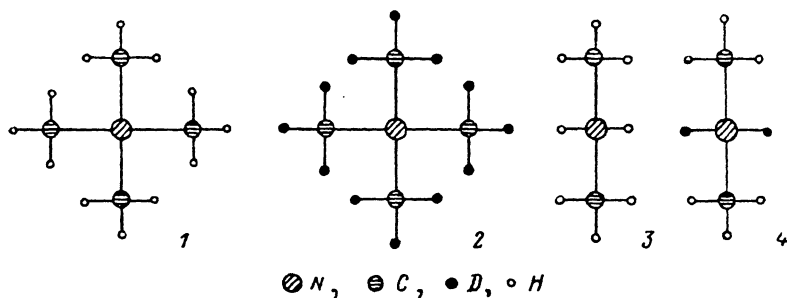


Рис. 4. Схематическое изображение ионов.  
 1 —  $(CH_3)_4N$ , 2 —  $(CD_3)_4N$ , 3 —  $(CH_3)_2NH_2$ , 4 —  $(CH_3)_2ND_2$ .

Авторы выражают благодарность Л. А. Шувалову за интерес к работе и полезные дискуссии.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Боброва З. А., Варикаш В. М. ДАН БССР, 1986, т. 30, № 6, с. 510—512.
- [2] Боброва З. А., Варикаш В. М., Шувалов Л. А., Баранов А. И. Кристаллография, 1987, т. 32, № 1, с. 255—256.
- [3] Gesi K. J. Phys. Soc. Jap., 1982, vol. 51, N 8, p. 2532—2537.
- [4] Боброва З. А., Варикаш В. М., Баранов А. И. XI Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев, 1986, ч. II, с. 15.
- [5] Wada M., Suzuki M., Sawada A. et al. J. Phys. Soc. Jap., 1981, vol. 50, N 6, p. 1813—1814.
- [6] Флеров И. Н., Искорнев И. М., Кот Л. А. X Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Минск, 1982, ч. I, с. 218.
- [7] Gesi K. J. Phys. Soc. Jap., 1982, vol. 51, N 4, p. 1043—1044.
- [8] Gesi K. J. Phys. Soc. Jap., 1983, vol. 52, N 7, p. 2534—2537.
- [9] Gesi K. J. Phys. Soc. Jap., 1981, vol. 50, N 3, p. 733—734.

Минский  
 радиотехнический институт  
 Минск

Поступило в Редакцию  
 16 февраля 1988 г.