

Кристаллографические характеристики и фазовые переходы кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{CdBr}_4$ в области низких температур

© 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 19 февраля 2007 г.)

Приводятся результаты рентгенографических исследований кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ при низких температурах. Проведены измерения параметров элементарной ячейки и определены коэффициенты теплового расширения вдоль основных кристаллографических направлений в области температур 90–320 К. Исследовано поведение интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов в зависимости от температуры. Показано, что на кривых $a = f(T)$, $c = f(T)$, $I_{500} = f(T)$ и $I_{006} = f(T)$ при $T_1 \approx 174$ К и $T_2 \approx 226$ К наблюдаются аномалии в виде резких изменений параметров элементарной ячейки и интенсивностей дифракционных рефлексов, что свидетельствует о наличии в кристалле $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ при этих температурах фазовых переходов. Обнаружена также аномалия в виде небольшого максимума при $T_3 = 293$ К.

PACS: 64.70.Kb, 61.50.Ks

1. Введение

Кристаллы $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ являются представителями большого семейства органико-неорганических кристаллов типа A_2BX_4 , где A — алифатически-замещенный аммоний, B — переходной металл, X — галоген. Для этой группы кристаллов характерно наличие низкотемпературных фазовых переходов (ФП) при изменении температуры. Поскольку молекулярные катионы в этих соединениях связаны водородными связями с металл-галогенными комплексами, их физические свойства очень чувствительны к различного рода внешним воздействиям (температуре, давлению, облучению и т.д.). В [1] показано, что в кристаллах $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{BCl}_4$ (где $B = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}$) в результате разупорядочения органических комплексов при изменении температуры наблюдаются ФП. Следует отметить, что кристаллы этого семейства, содержащие хлор в качестве галогена, изучены значительно лучше, чем бромсодержащие. Кристаллы $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ практически совсем не исследованы. В литературе имеется только несколько статей, посвященных данным кристаллам. В [2] приведены результаты исследования оптического двулучепреломления кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$, где по предположению авторов при $T = 118$ К существует ФП. В результате спектральных исследований обнаружен также ФП при температуре $T = 311$ К [3]. В отличие от кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{ZnBr}_4$, параметры элементарной ячейки которого определены рентгенографическим методом [4], для кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ данные по рентгеноструктурным исследованиям в литературе отсутствуют.

Поэтому в данной работе с целью уточнения температур ФП и определения кристаллографических и динамических характеристик были проведены рентгенографические исследования кристаллов $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ в области низких температур (90–320 К).

2. Методика эксперимента

Кристаллы $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ выращивались из водных растворов солей $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$ и CdBr_2 , взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения растворителя при комнатной температуре. За 25–30 дней выростали прозрачные оптически однородные бесцветные кристаллы размером $\sim 4 \times 6 \times 6$ мм. Выращенные кристаллы имели хорошо развитую кристаллографическую огранку, и по ее характеру (сравнивая с кристаллами уже известной кристаллической структуры), исследуемые кристаллы можно отнести к тетрагональной сингонии. Грани роста, выходящие на поверхность, совпадают с кристаллографическими плоскостями (001), (101) и (011).

Низкотемпературные рентгенографические исследования полученных кристаллов $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ проводились на дифрактометре TUR-M62 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и низкотемпературной рентгеновской камеры. Измерения проводились в интервале температур 90–320 К. Образцами служили пластинки размером $\sim 5 \times 4 \times 2$ мм, вырезанные из полученных монокристаллов, отражающими плоскостями которых служили естественная грань роста, совпадающая с кристаллографической плоскостью (001), и плоскость (100), выведенная рентгенографическим методом на поверхность образца с точностью ± 5 –7'. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки определялись из измеренных значений брэгговских углов рефлексов 500 и 006. Регистрация дифракционных рефлексов, контроль температуры и определение значений коэффициентов теплового расширения проводились по методике, приведенной в [5]. Измерения интегральных интенсивностей рефлексов 500 и 006 проводились во всем исследованном интервале температур по методике, описанной в [4].

Определенные нами параметры элементарной ячейки кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ при комнатной

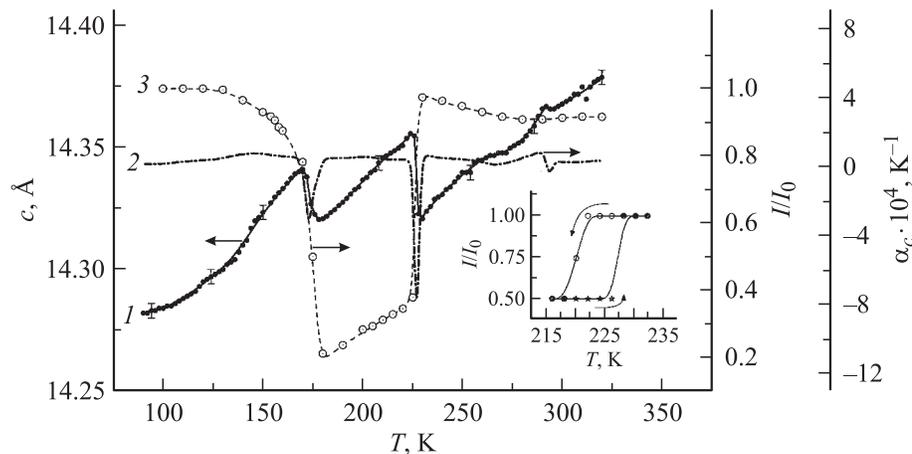


Рис. 1. Температурные зависимости параметра элементарной ячейки c (1), коэффициента теплового расширения α_c (2) и интенсивности рефлекса 006 (3). На вставке представлен температурный гистерезис интенсивности дифракционного рефлекса 005.

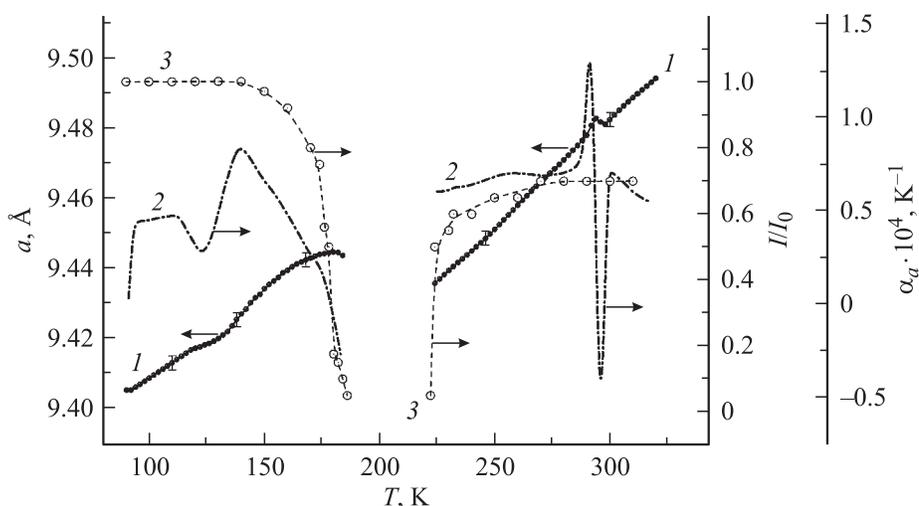


Рис. 2. Температурные зависимости параметра элементарной ячейки a (1), коэффициента теплового расширения α_a (2) и интенсивности рефлекса 500 (3).

температуре имели следующие значения: $a = b = 9.4810 \pm 0.002 \text{ \AA}$ и $c = 14.367 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90$.

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости параметра элементарной ячейки c , коэффициента теплового расширения вдоль оси c α_c и интегральной интенсивности дифракционного рефлекса 006 кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ в области температур 90–320 К. Из рис. 1 видно, что параметр элементарной ячейки c с ростом температуры в принципе увеличивается. Однако в области температур $T_1 \approx 174 \text{ К}$ и $T_2 \approx 226 \text{ К}$ на кривой $c = f(T)$ наблюдаются аномалии в виде скачков на ве-

личины $\Delta c_1 = 0.021 \text{ \AA}$ и $\Delta c_2 = 0.034 \text{ \AA}$ соответственно. На кривой температурной зависимости коэффициента теплового расширения α_c при температурах $T_1 = 174 \text{ К}$ и $T_2 = 226 \text{ К}$ наблюдаются аномалии в виде глубоких минимумов. Обращает на себя внимание неординарное поведение интегральных интенсивностей рефлексов от плоскостей (00 l) с изменением температуры. В качестве примера на рис. 1 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности рефлекса 006 I_{006} . С ростом температуры при $T \approx 170 \text{ К}$ начинается резкое уменьшение интегральной интенсивности этого рефлекса, достигая минимума при $T = 180 \text{ К}$, и при дальнейшем нагревании кристалла при $T \approx 225 \text{ К}$ интенсивность резко увеличивается, достигая своего насыщения. Следует отметить рефлексы от плоскостей (00 l) не исчезают, а только их интегральные интенсивности в интервале температур $\Delta T \approx 180\text{--}225 \text{ К}$ уменьшаются

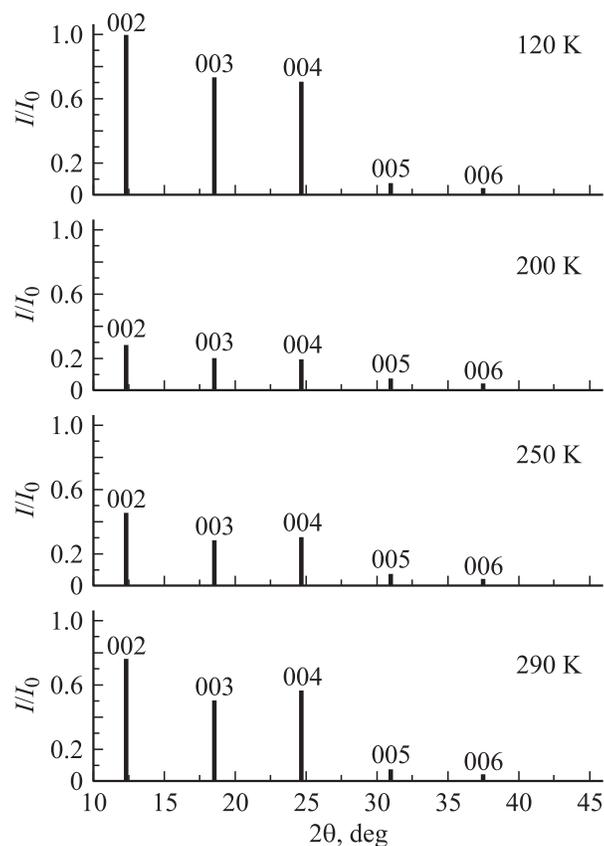


Рис. 3. Штрихдифрактограммы рефлексов, полученных от плоскостей (00*l*) при различных температурах.

в несколько раз по сравнению с их значением в интервалах температур 90–170 и 225–320 К. На вставке к рис. 1 приведены результаты измерения интенсивности рефлекса 005 I_{005} в режиме нагревания–охлаждения в области температуры $T_2 \approx 226$ К. Здесь наблюдается четкий гистерезис с $\Delta T = 6$ К. Следует отметить, что и параметр c в области температур $T_1 \approx 174$ К и $T_2 \approx 226$ К испытывает гистерезис величиной в 6 К.

На рис. 2 приведены температурные зависимости параметра элементарной ячейки a , коэффициента теплового расширения вдоль оси a α_a и интегральной интенсивности дифракционного рефлекса 500 I_{500} кристалла $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$. Как видно из рисунка, параметр элементарной ячейки a с ростом температуры увеличивается. Однако рефлекс 500, по которому определяли параметр a , при $T = 186$ К исчезает и появляется только при $T = 224$ К (см. на рис. 2 изменение интенсивности I_{500} с ростом температуры).

На рис. 3 и 4 приведены штрихдифрактограммы дифракционных спектров, записанных от плоскостей (00*l*) и (*h*00) при различных температурах образцов.

Отличие дифрактограмм, полученных от плоскостей (00*l*) и (*h*00), состоит в том, что с изменением температуры в случае дифракции от (00*l*) интегральные интенсивности всех рефлексов в интервале температур

~ 180 – 225 К уменьшаются в несколько раз, а при дальнейшем росте температуры они восстанавливаются (рис. 3). При отражении от плоскостей (*h*00) в этом температурном интервале рефлексы, соответствующие кристаллической структуре температурного интервала ~ 90 – 185 К, полностью исчезают и появляется новый дифракционный спектр, который сохраняется до температуры $T \approx 225$ К, а при дальнейшем нагревании образца восстанавливается прежний дифракционный спектр (рис. 4). Из рис. 4 видно, что при температуре образца $T = 160$ К дифракционный спектр соответствует фазе с тетрагональной структурой, характерной для всего интервала температур 90–185 К, при $T = 200$ К появляется новый дифракционный спектр, принадлежащий другой фазе, кристаллическая структура которой еще неизвестна. При нагревании образца до $T = 228$ К наблюдается сосуществование двух фаз: в дифракционном спектре присутствуют рефлексы тетрагональной фазы наряду с рефлексами новой неизвестной фазы. При дальнейшем росте температуры новая фаза исчезает, а остается только тетрагональная фаза (см. штрихдифрактограммы при $T = 250$ и 290 К). Следует отметить, что температуры фазовых переходов мы определяли по минимумам, соответствующим аномалиям на кривой температурной

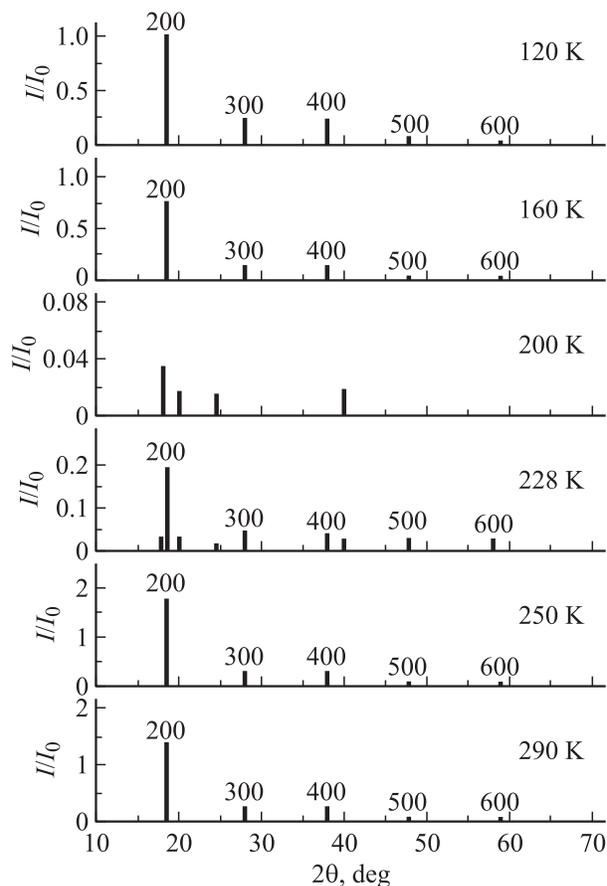


Рис. 4. Штрихдифрактограммы рефлексов, полученных от плоскостей (*h*00) при различных температурах.

зависимости коэффициента теплового расширения и по точке перегиба на кривых $I_{006} = f(T)$ и $I_{500} = f(T)$ (рис. 1, 2).

Из приведенных экспериментальных данных следует, что в кристалле $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ при температурах $T_1 \approx 174 \text{ K}$ и $T_2 \approx 226 \text{ K}$ происходят структурные ФП первого рода. Исходя из полученных результатов можно сделать заключение о механизме ФП при этих температурах. Известно, что интегральная интенсивность дифракционных рефлексов рентгеновских лучей пропорциональна квадрату структурной амплитуды $I \sim |F(hkl)|^2$, а $F(hkl) = \sum_j f_j \exp(-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$, где f_j — функция атомного рассеяния j -го атома, а x_j , y_j и z_j — его координаты. Величина $F(hkl)$ существенно зависит от расположения атомов в элементарной ячейке кристалла. Уменьшение интенсивностей дифракционных рефлексов $00l$ в несколько раз свидетельствует, что ФП в кристалле $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ при $T_1 \approx 174 \text{ K}$ и $T_2 \approx 226 \text{ K}$ обусловлены значительной структурной перестройкой, связанной с изменениями координат атомов. Появление нового дифракционного спектра в интервале температур $185\text{--}225 \text{ K}$ от плоскостей $(h00)$ свидетельствует о том, что происходит изменение не только координат атомов, но и межплоскостных расстояний. Такая ситуация может иметь место в случае поворотов молекулярных катионов или CdBr_4^{2-} -тетраэдров в плоскостях, параллельных $(00l)$, что характерно для ФП в кристаллах такого типа. Для установления детального механизма этих фазовых превращений необходимы специальные структурные исследования при температурах, соответствующих различным фазовым состояниям данного кристалла.

Кроме того, на температурных зависимостях обоих исследованных параметров a и c элементарной ячейки кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ появляется аномалия в виде небольшого максимума при температуре $T_3 = 293 \text{ K}$. На кривых $\alpha_a = f(T)$ и $\alpha_c = f(T)$ при этой температуре наблюдаются острые минимумы. Можно предположить, что при этой температуре также происходят структурные превращения, связанные с упорядочением тетраэтиламмониевых групп.

4. Заключение

Рентгенографическим методом исследованы температурные зависимости параметров элементарной ячейки a и c и интенсивностей дифракционных рефлексов 500 и 006 кристалла $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$ в области низких температур. В результате обнаружены два структурных ФП первого рода при $T_1 \approx 174 \text{ K}$ и $T_2 \approx 226 \text{ K}$, а также аномалия при $T_3 = 293 \text{ K}$, которая, по всей видимости, также является отражением некоторых структурных превращений.

Список литературы

- [1] A.I. Wolthnis, W.I. Huiskamp, L.I. Delongh. *Physica B* **142**, R 301 (1986).
- [2] О.Г. Влох, И.И. Половинко, В.М. Мокрый, С.А. Свелеба. *Кристаллография* **36**, 227 (1991).
- [3] О.Г. Влох, В.М. Мокрый, И.И. Половинко, С.А. Свелеба. *Опт. и спектр.* **69**, 1189 (1990).
- [4] А.У. Шелег, А.М. Наумовец, Т.И. Декола, Н.П. Теханович. *ФТТ* **48**, 334 (2006).
- [5] А.У. Шелег, Е.М. Зуб, А.Я. Ячковский, Л.Ф. Кирпичникова. *Кристаллография* **47**, 634 (2002).