

# 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.

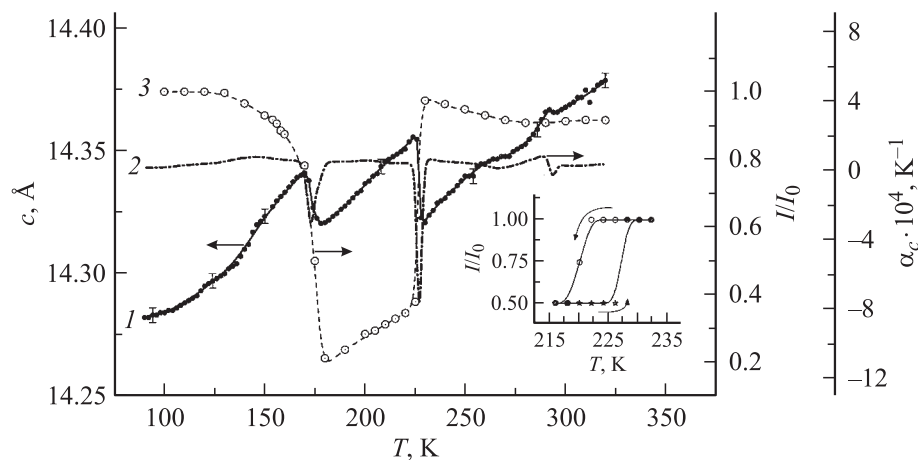
Поэтому в данной работе с целью уточнения температур ФП и определения кристаллографических и динамических характеристик были проведены рентгенографические исследования кристаллов  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$  в области низких температур (90–320 К).

## 2. Методика эксперимента

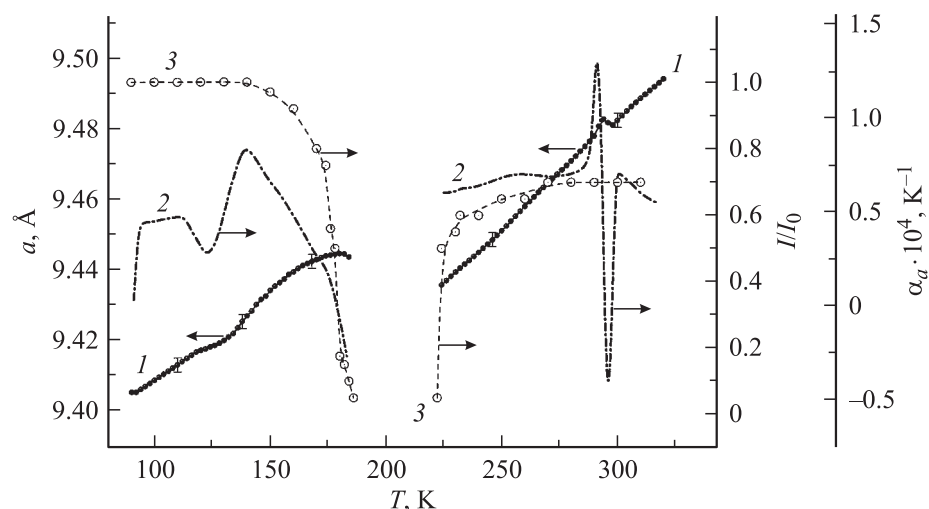
Кристаллы  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CdBr}_4$  выращивались из водных растворов солей  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$  и  $\text{CdBr}_2$ , взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения растворителя при комнатной температуре. За 25–30 дней выростали 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  $\pm 5$ –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  $\alpha_c$  (2) и интенсивности рефлекса 006 (3). На вставке представлен температурный гистерезис интенсивности дифракционного рефлекса 005.



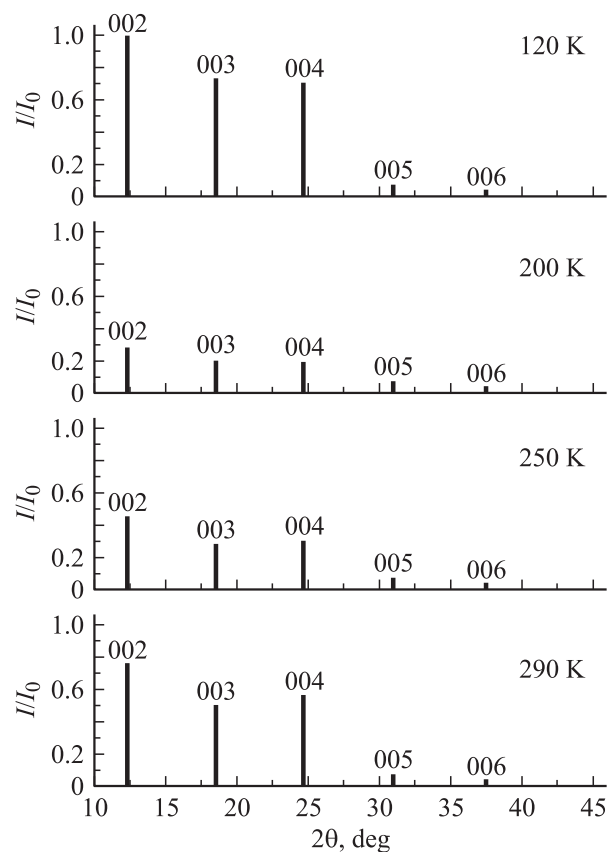
**Рис. 2.** Температурные зависимости параметра элементарной ячейки  $a$  (1), коэффициента теплового расширения  $\alpha_a$  (2) и интенсивности рефлекса 500 (3).

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  $c$   $\alpha_c$  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  $\alpha_c$  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  $(00l)$  при различных температурах.

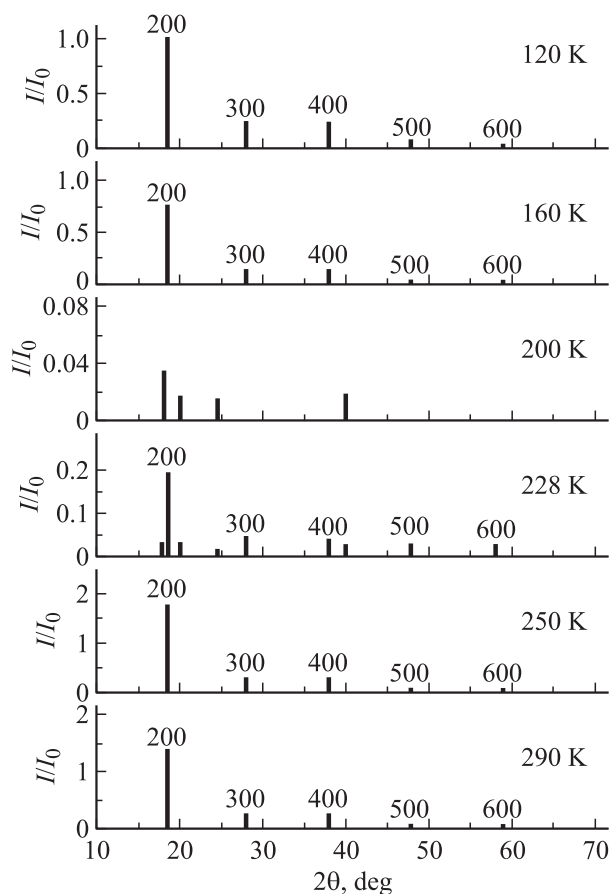
в несколько раз по сравнению с их значением в интервалах температур 90–170 и 225–320 К. На вставке к рис. 1 приведены результаты измерения интенсивности рефлекса 005  $I_{005}$  в режиме нагревания–охлаждения в области температуры  $T_2 \approx 226$  К. Здесь наблюдается четкий гистерезис с  $\Delta T = 6$  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  $a$   $\alpha_a$  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  $(00l)$  и  $(h00)$  при различных температурах образцов.

Отличие дифрактограмм, полученных от плоскостей  $(00l)$  и  $(h00)$ , состоит в том, что с изменением температуры в случае дифракции от  $(00l)$  интегральные интенсивности всех рефлексов в интервале температур

$\sim 180$ – $225$  К уменьшаются в несколько раз, а при дальнейшем росте температуры они восстанавливаются (рис. 3). При отражении от плоскостей  $(h00)$  в этом температурном интервале рефлексы, соответствующие кристаллической структуре температурного интервала  $\sim 90$ – $185$  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  $(h00)$  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  $\text{CdBr}_4^{2-}$ -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).