

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ КРИСТАЛЛОВ $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

А.М. Наумовец, А.У. Шелег

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси

220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17. ИФТТП НАНБ

[sheleg@ifftp.bas-net.by](mailto:sheleg@ifftp.bas-net.by)

Кристаллы  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$  принадлежат к большой группе кристаллов типа  $A_2BX_4$ , у которых металлический катион А замещается органическими комплексами типа  $[NH_2(CH_3)_2]$ ,  $[N(CH_3)_4]$ ,  $[N(C_2H_5)_4]$  и т.п. Данная группа кристаллов характеризуется наличием последовательности фазовых переходов при изменении температуры, а также высокой чувствительностью к различного рода внешним воздействиям, благодаря наличию водородных связей между молекулярными катионами и металлгалогенными комплексами.

Кристаллы  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$  являются достаточно мало исследованными. Проводились исследования оптического двулучепреломления данных кристаллов, которые показали наличие в них фазового перехода второго рода при температуре 118 К [1], а также спектральные исследования кристаллов  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$ , которые установили наличие у этих кристаллов фазового перехода второго рода при температуре 311 К [2]. В отличие от кристаллов  $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$ , для которых проводились рентгенографические исследования кристаллографических параметров [3], работы по рентгеноструктурным исследованиям кристалла  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$  в литературе отсутствуют. Поэтому целью данной работы было исследование параметров элементарной ячейки образцов  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$  рентгенографическим методом в области низких температур.

Кристаллы  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$  выращивались из водных растворов солей  $N(C_2H_5)_4Br_2$  и  $CdBr_2$ , взятых в стехиометрическом соотношении, методом медленного испарения при комнатной температуре. За 25-30 дней вырастали оптически однородные кристаллы размерами  $\approx 4 \times 6 \times 7$  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. Рентгенографические исследования параметров элементарной ячейки, а также определение коэффициентов теплового расширения (КТР) проводились по методике, описанной в [3]. Исследования проводились в интервале температур 90-300 К. Образцами служили монокристаллические пластинки  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$  с размерами  $5 \times 4 \times 2$  мм, поверхности которых совпадали с кристаллографическими плоскостями (100) и (010). Температурные зависимости параметров элементарной ячейки были определены из измерений брэгговских углов  $2\theta$ -рефлексов 600 и 004.

Измерения интегральной интенсивности рефлекса 600 проводились в области температур 205-240 К. Измерения проводились при постоянном временном интервале набора импульсов за 10 с в угловом интервале  $\Delta\theta=1.5^\circ$ , фон вычитался.

На рис. 1 приведены температурные зависимости параметра элементарной ячейки  $a=f(T)$ , и коэффициента теплового расширения (КТР)  $\alpha_a=f(T)$  кристалла  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$  в области температур 90-300 К.

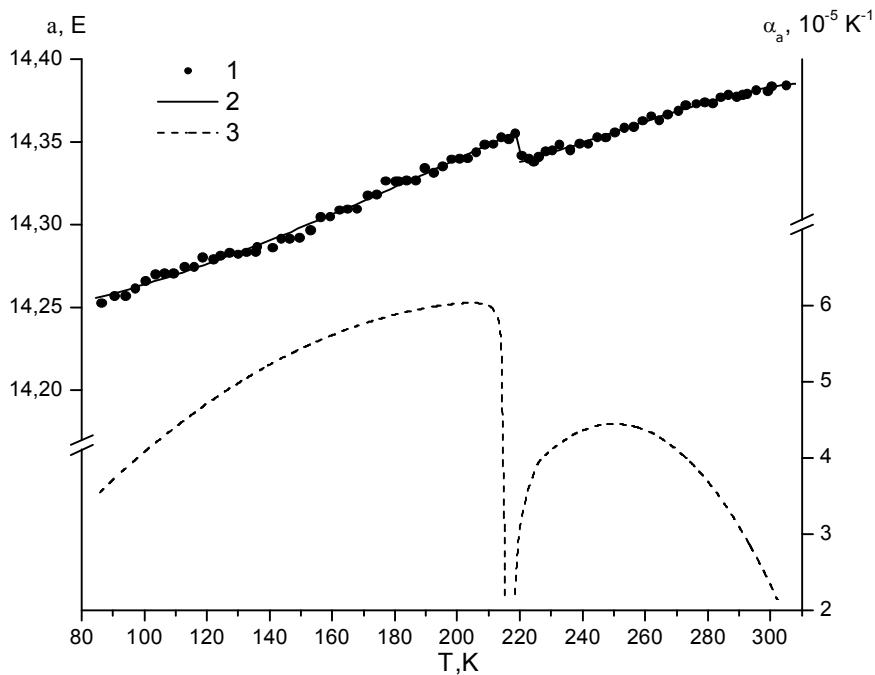


Рис.1 Температурная зависимость параметра элементарной ячейки  $a$ : экспериментальные точки – 1, аппроксимация экспериментальных данных – 2, зависимость КТР  $\alpha_a$  от температуры – 3.

Из графика видно, что с ростом температуры параметр элементарной ячейки  $a$  увеличивается. В области температуры  $T \approx 218 \text{ K}$  на графике температурной зависимости наблюдается аномалия в виде скачка, свидетельствующий о наличии фазового перехода первого рода при данной температуре. На кривой зависимости КТР  $\alpha_a = f(T)$  в области температуры  $T \approx 218 \text{ K}$  наблюдается резкий минимум.

График температурной зависимости параметра элементарной ячейки  $b = f(T)$ , а также КТР  $\alpha_b = f(T)$  приведен на рис.2.

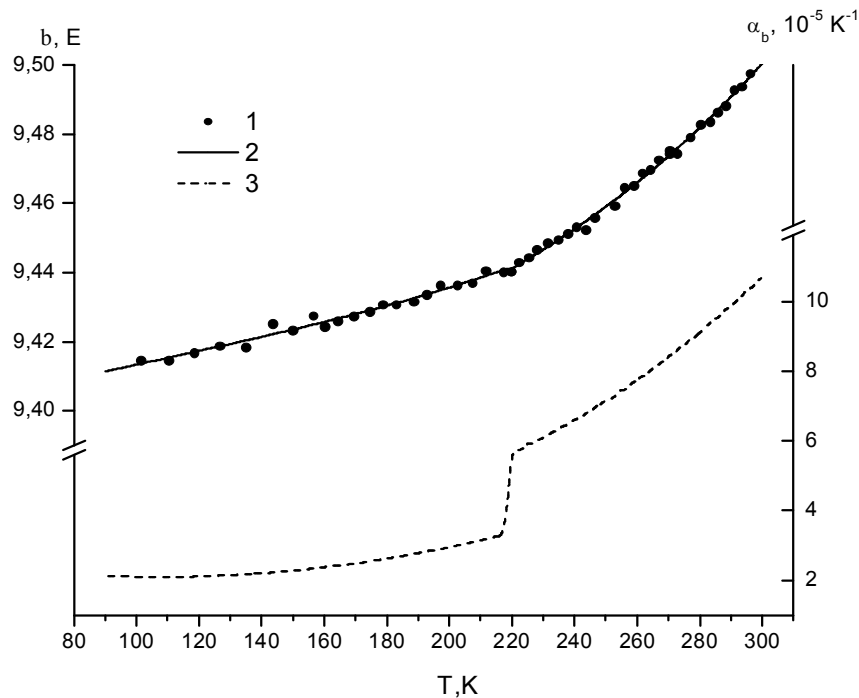


Рис.2 Температурная зависимость параметра элементарной ячейки  $b$ : экспериментальные

точки – 1, аппроксимация экспериментальных данных – 2, зависимость КТР  $\alpha_b$  от температуры – 3

Как видно из рисунка, в области температуры  $T \approx 218$  К на кривой температурной зависимости  $b=a(T)$  наблюдается аномалия в виде излома, а на кривой зависимости КТР  $\alpha_b = f(T)$  в виде скачка.

Как видно из рисунков, значения КТР  $\alpha_a$  и  $\alpha_b$  кристалла  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$  положительны во всей области температур, причем в исследованном кристалле наблюдается анизотропия теплового расширения. В области температуры 80-218 К  $\alpha_a > \alpha_b$ , а в области 218-300 К  $\alpha_b > \alpha_a$ .

На рисунке 3 приведена зависимость интегральной интенсивности брэгговского рефлекса 600 от температуры в области 205-240 К. Как видно из графика в области температуры  $T \approx 218$  К наблюдается значительное скачкообразное ее увеличение с ростом температуры, что свидетельствует о существенной перестройке кристаллической структуры кристалла при этой температуре.

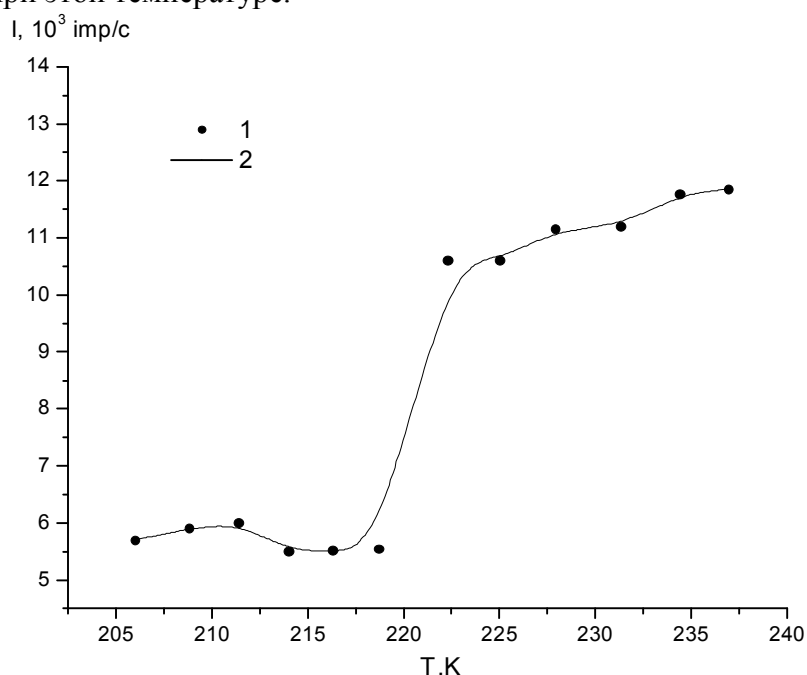


Рис.4. Температурная зависимость интенсивности рефлекса 006 в области фазового перехода: экспериментальные точки – 1, аппроксимация экспериментальных данных – 2.

Следует отметить, что полученные результаты не совсем хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными по фазовым переходам в кристалле  $[N(C_2H_5)_4]_2CdBr_4$ . Наши исследования не подтвердили наличие ФП второго рода при  $T=118$  К, кроме того, нами был обнаружен ФП первого рода при  $T \approx 218$  К, о наличии которого ранее в литературе не сообщалось. Это свидетельствует о необходимости дальнейших исследований данных кристаллов с целью уточнения имеющихся данных о фазовых переходах в этих кристаллах.

#### Список литературы

1. О.Г. Влох, И.И. Половинко, В.И. Мокрый, С.А. Свелеба. Кристаллография **36**, 1, 227 (1991).
2. О.Г. Влох, В.И. Мокрый, И.И. Половинко, С.А. Свелеба. Оптика и спектроскопия **69**, 5, 1189 (1990).
3. А.У. Шелег, А.М. Наумовец. Вестник фонда фундаментальных исследований 1,55 (2005).