

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЕ АКУСТИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ В ИОННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.Н. Беломестных

В твердых телах с реориентированными комплексными ионами обнаружено устойчивое расщепление упругой волны. Предполагается, что явление связано с гетероструктурным состоянием вещества.

Как известно<sup>1,2</sup>, моделированием двухфазной конденсированной среды создаются условия для наблюдения вторичных объемных волн сжатия. Представляется, что аналогичный эффект возможен в "естественных" условиях замораживания упорядоченности элементов структуры решетки некоторых кристаллов. В работе излагаются результаты в пользу такого представления.

При изучении структурных фазовых переходов (ФП) в кристаллах со сложными анионами типа  $N_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $IO_4^-$  методом ультразвуковой спектроскопии мы обратили внимание на качественно различный характер изменения акустических параметров в окрестности одной и той же точки ФП в некоторых из них. При более внимательном подходе выяснилось, что определяющим условием повторяемости результата является термическая предыстория образца. Как показали дальнейшие исследования в ряде кристаллов, испытывающих ФП типа порядок — беспорядок из-за ориентационного плавления одной из подрешеток, вдали от известных точек ФП в акустических спектрах могут регистрироваться дополнительные компоненты, способные исказить истинную картину изменения скорости и затухания звука в окрестности ФП.

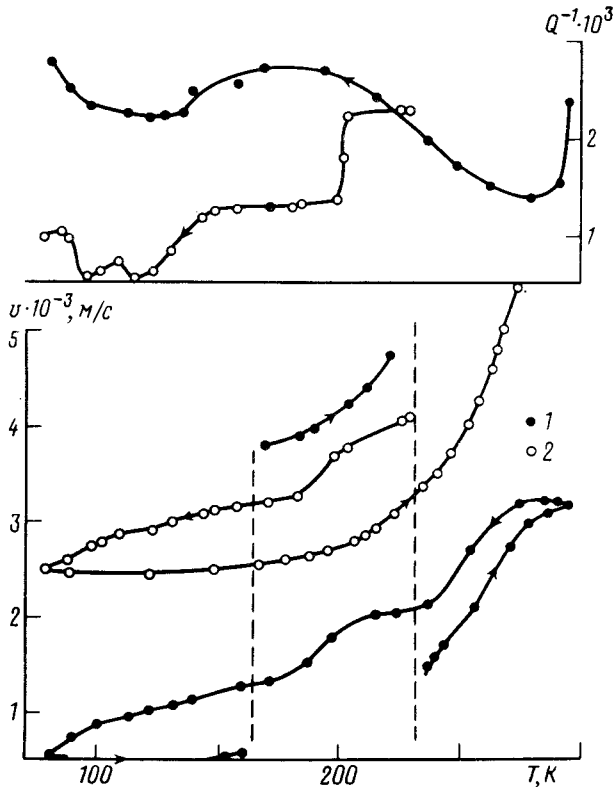


Рис. 1. Низкотемпературное акустическое расщепление в  $KNO_3$  II: 1 — первая, 2 — вторая упругие волны.  $v$  — скорость звука,  $Q^{-1}$  — внутреннее трение. Стрелками показаны направления изменения температуры

Суть наблюдаемого явления проиллюстрируем на примере нитрата калия  $KNO_3$ , низкотемпературный спектр скорости и затухания продольного ультразвука в котором представлен на рис. 1. Поликристаллические образцы  $KNO_3$  изготовлены по технологии, близкой к керамической. При этом плотности исследованных образцов составляли 95–98% от рентгеновских. Акустические параметры определены методом двухсоставного пьезоэлектрического вибратора на частоте  $\sim 100$  кГц. При понижении температуры от комнатных со скоростью  $\sim 1$  К/мин вблизи 280 К в  $KNO_3$  происходит инверсия температурной зависимости скорости ультразвука, а при 230 К появляется второй резонанс, расчет по которому дает вторичную упругую волну (назовем эти волны произвольно первой и второй). При дальнейшем охлаждении образца обе волны изменяются симбатно и акустическое расщепление устойчиво при температуре жидкого азота. При обратном ходе температуры (нагревании) характер поведения волн разный: более высокочастотная компонента изменяется монотонно, а низкочастотная испытывает скачки при температурах 165 К и 230 К. Кривые  $Q^{-1}$  (представлены результаты только в режиме понижения температуры) наглядно показывают при этом изменение соотношения между величинами затухания наблюдаемых компонент звука.

Мы предполагаем, что такое поведение акустических параметров  $KNO_3$  обусловлено динамикой переориентаций  $NO_3$ -групп в плоскостях с двумя неэквивалентными их положениями. При изменении температуры происходит перераспределение количества различным образом ориентированных  $NO_3$ -групп, что в структурном плане отражает сосуществование твердотельных фаз  $KNO_3$  II и  $KNO_3$  III. В пользу такого предположения приведем следующие соображения.

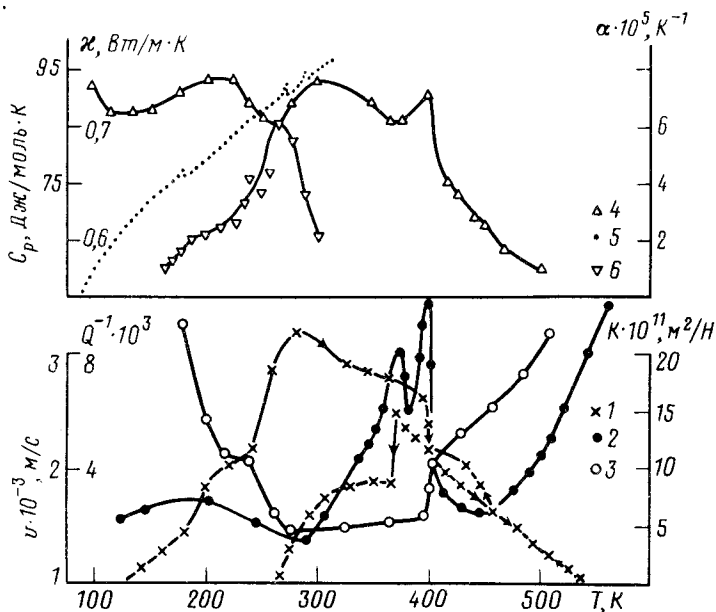


Рис. 2. Температурные изменения скорости звука  $\nu$  (1), внутреннего трения  $Q^{-1}$  (2), сжимаемости  $k$  (3), теплоемкости  $C_p$  (5), теплопроводности  $\kappa$  (4), и коэффициента термического расширения  $\alpha$  (6)  $KNO_3$

Стабильная в обычных условиях псевдогексагональная, орторомбическая решетка  $KNO_3$  II переходит при нагревании вблизи  $T = 401$  К в тригональную  $KNO_3$  I с исчезновением дальнего порядка в подрешетках из нитратных групп  $NO_3^-$ <sup>3</sup>. Сегнетоэлектрический  $KNO_3$  III стабилен при высоком давлении, но его можно получать в метастабильном состоянии при атмосферном давлении в случае быстрого охлаждения от 450 К.  $KNO_3$  III, по-видимому, можно уподобить состоянию со стеклокристаллической фазой в анионной подрешетке<sup>4</sup>.  $KNO_3$  I является пластическим кристаллом<sup>5,6</sup>, а  $KNO_3$  III сохраняет около 20% разупорядоченных молекул  $NO_3^-$ <sup>7,8</sup>. Таким образом, переходы  $KNO_3$  II  $\rightarrow$   $KNO_3$  I  $\rightarrow$   $KNO_3$  III — это ФП типа частич-

ного упорядочения. Степень динамического ориентационного беспорядка молекул  $\text{NO}_3$  в последовательных подрешетках нитрата калия и могут отражать акустические данные.

Если причиной наблюдаемого эффекта в  $\text{KNO}_3$  II при 230 К является фаза  $\text{KNO}_3$  III, то аналогичное расщепление должно быть при возникновении метастабильной фазы  $\text{KNO}_3$  III из  $\text{KNO}_3$  I при повышенных температурах. На рис. 2 представлены результаты по изменению низкочастотной компоненты скорости звука (кривая 1 на рис. 1) в случае высокотемпературного термоцикла. Как видно из этих данных, при охлаждении образца от 540 К скачок  $\nu$  происходит при 375 К (ФП  $\text{KNO}_3$  I  $\rightarrow$   $\text{KNO}_3$  III), вблизи  $T = 300$  К наблюдается смена знака  $dv/dT$  и при этом регистрируется вторичная высокочастотная компонента со скоростью распространения 4500 м/с ( $T = 300$  К), 3720 м/с ( $T = 250$  К) и далее изменяется как кривая 2 на рис. 1. При этом компонента, представленная как кривая 1 на рис. 1, отсутствует. Таким образом, можно считать, что акустическое расщепление действительно отражает факт одновременного сосуществования различных твердотельных фаз.

На рис. 2 по изменению  $\nu$  и  $Q^{-1}$  в окрестности  $T = 400$  К продемонстрирована корректная регистрация по акустическим данным ФП  $\text{KNO}_3$  II  $\rightarrow$   $\text{KNO}_3$  I. Адиабатическая сжимаемость нитрата калия, определенная из ультразвуковых измерений скорости продольных и поперечных упругих волн по импульсной методике на частоте 1,67 МГц, согласуется с данными резонансных измерений. Однако расщепление не регистрируется вследствие сильного поглощения звука. Теплофизические свойства  $\text{KNO}_3$ , полученные в режиме нагрева (теплоемкость  $C_p$  измерена по адиабатической калориметрии на прецизионной установке УУНТ, теплопроводность  $\kappa$  на установке ИТ —  $\lambda = 400$ , коэффициент термического расширения  $\alpha$  методом емкостного dilatометра). Названные характеристики испытывают особенности в температурном поведении, но менее чувствительны к процессам частичного динамического реориентационного разупорядочения анионов  $\text{NO}_3^-$ .

Среди нитратов одновалентных металлов описанный выше эффект регистрируется в  $\text{NaNO}_3$  (140 К),  $\text{AgNO}_3$  (185 К) и отсутствует в  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$  и  $\text{TlNO}_3$ . Такие различия, по-видимому, имеют отношение к параметру  $r_k/r_a$  (радиусы ионов), который близок к предельному значению для превращения структур типа арагонит — кальцит в случае первой группы нитратов. Приведем несколько примеров других соединений с началом расщепления в режиме понижения температуры:  $\text{KBrO}_3$  (150 К),  $\text{NaNO}_2$  (230 К),  $\text{NaClO}_4$  (190 К),  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (125 К),  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  (135 и 95 К). В случае перхлората аммония два разнесенных по температуре расщепления возможно связаны с беспорядком как в анионной, так и в катионной подрешетках.

В заключение отметим следующее. Описываемый эффект проявляется и в более сложных по составу соединениях, в частности, в висмутовых и таллиевых двухфазных высокотемпературных сверхпроводниках с температурами сверхперехода соответственно  $\sim 110$  К (80 К) и  $\sim 125$  К (90 К) в области их "металлизации" (500–700 К). Природа эффекта в ВТСП очевидно та же, т.к. в закаленном из расплава  $\text{Bi-Ca-Sr-Cu-O}$  температура стеклования лежит в этом интервале ( $T \sim 650$  К)<sup>9</sup>. В ряде соединений (например,  $\text{NaNO}_2$ ) регистрируется более тонкий эффект, когда отдельные акустические компоненты (типа 1 и 2 в  $\text{KNO}_3$ ) далее расщепляются на близко расположенные подуровни, образуя полосы. Такие акустические спектры могут отражать изменения в упорядочении вращательных движений молекулярных групп вокруг нескольких осей кристалла (с разными моментами инерций) и являться своеобразной аналогией оптических спектров веществ.

#### Литература

1. Аракелян В.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1978, 27, 656.
2. Пюна Т.Ж. Appl. Phys. Lett., 1980, 36, 259.
3. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт: изд-во АН Венгрии, 1969, 504 с.
4. Букалов С.С., Лейтес Л.А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1989, 53, 1715.
5. Newsn D.M., Staveley L.A.K. Chem. Rev., 1966, 66, 267.

6. *Wang E.Y.* J. Electrochem. Soc., 1976, 123, 435.
7. *Strömme K.O.* Acta Chem. Scand., 1969, 23, 1625.
8. *Brooker M.H.* J. Phys. Chem. Sol., 1978, 39, 657.
9. *Varma K.B.R. et al.* Appl. Phys. Lett., 1989, 55, 75.

Томский политехнический институт  
им. С.М.Кирова

Поступила в редакцию  
23 апреля 1990 г.

---