

ПОЛИМОРФИЗМ НИТРАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
И АММОНИЯ ПО АКУСТИЧЕСКИМ ДАННЫМ.

## 1. НИТРАТ ЛИТИЯ

В. Н. Беломестных, Ал. А. Ботаки

В одновалентных нитратах типа  $MNO_3$ , где  $M=Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4$  установлены основная последовательность твердофазных превращений и изменение термодинамических [1, 2], электрических [3] и спектроскопических [4-6] свойств от структурных факторов. Все изве-

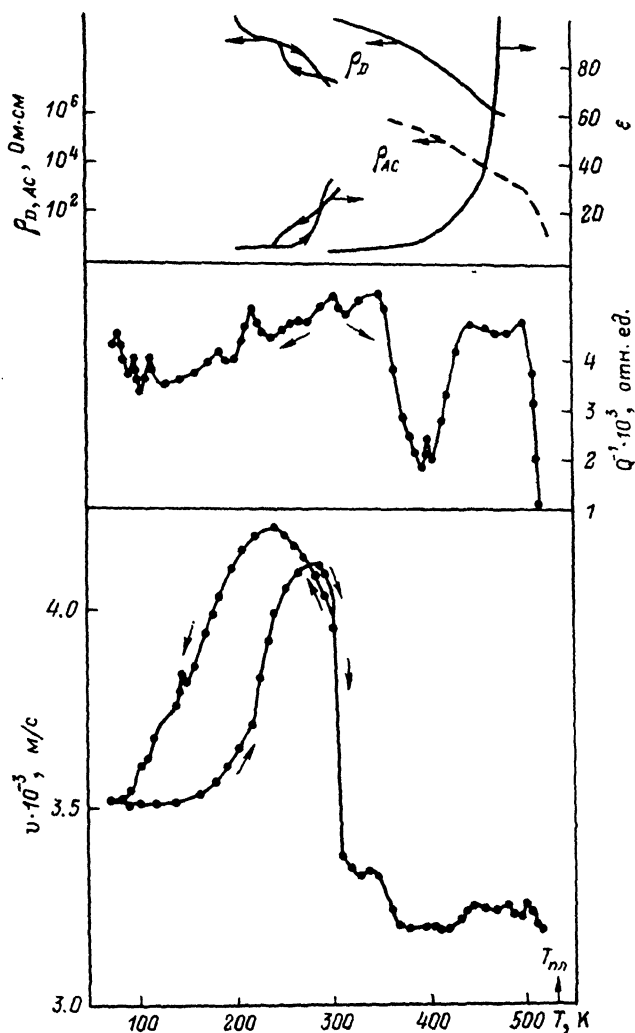


Рис. 1. Температурный спектр скорости звука  $v$ , внутреннего трения  $Q^{-1}$  и электрические свойства [13]  $LiNO_3$ .

$\rho_D$  ( $\rho_{AC}$ ) — удельное электрическое сопротивление на постоянном (переменном) токе,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость.

стные фазовые переходы (ФП) в нитратах связываются с реориентационными и (или) вращательными движениями анионов  $NO_3^-$ . Однако механизм и степень разупорядоченности анионной подрешетки исследованы еще недостаточно. При этом одновалентные нитраты (за исключением натриевой селитры в ограниченном температурном интервале [7-9]) не изучались

методами ультразвуки. В настоящем сообщении излагаются акустические свойства нитрата лития.

Среди одновалентных нитратов  $\text{LiNO}_3$  является единственным, возможность структурной перестройки решетки которого при изменении температуры дискутируется до настоящего времени. При комнатной температуре и атмосферном давлении  $\text{LiNO}_3$  имеет тригональную ( $a=4.677$ ,  $c=15.199 \text{ \AA}$ ) [2] либо ромбоэдрическую ( $a=5.75 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=48^\circ 3'$ ) [10] решетку со структурным типом кальцита: пространственная группа  $R\bar{3}c (D_{3d}^6)$ ,  $z=2$ . Рентгеновские исследования кристаллов нитрата лития предполагают [11], что их  $R\bar{3}c$  структура сохраняется вплоть до плавления ( $T_{\text{пл}}=254 (261)^\circ\text{C}$ ) [12]. Вместе с тем аномалии электрического сопротивления, диэлектрической проницаемости  $\text{LiNO}_3$  при температурах 263, 503 К [13] и УФ абсорбции при 443 К [14] связывают со структурными ФП. Температурные изменения скорости  $v$  и затухания (внутреннего трения  $Q^{-1}$ ) продольного ультразвука в поликристалле  $\text{LiNO}_3$  в интервале

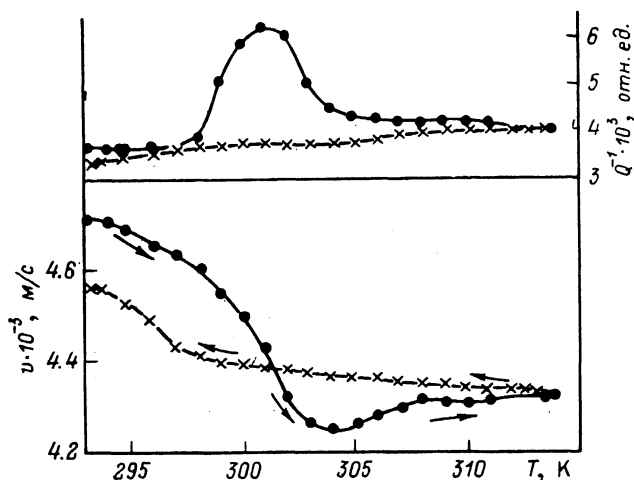


Рис. 2. Акустические свойства  $\text{LiNO}_3$  при термоциклировании вблизи комнатных температур.

77—515 К измеряли методом двухсоставного пьезокварцевого вибратора на частоте  $\sim 100$  кГц. Образцы для исследований в виде стержней размерами  $16 \times 2 \times 2$  мм вырезались из прессованных таблеток  $\text{LiNO}_3$  марки хч под давлением  $\sim 300$  атм. При этом плотность образцов лежала в пределах  $2.04\text{--}2.10 \text{ г/см}^3$ , что составляет 86—89 % от рентгеновской. Относительная амплитуда деформации  $\sim 10^{-6}$ .

Акустические параметры нитрата лития при скорости нагрев—охлаждение  $2 \text{ К/мин}$  представлены на рис. 1. Как видно, зависимости  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$   $\text{LiNO}_3$  существенно нелинейны. Кривая  $v(T)$  содержит три основных особенности: аномальный температурный ход с петлей гистерезиса при низкотемпературном термоциклировании, резкий спад при чуть выше комнатных температурах (300—310 К) и последовательный ряд нерегулярностей в высокотемпературном пределе (425—515 К). При этом спектр  $Q^{-1}(T)$  представлен двумя сложными максимумами, температурное расположение которых соответствует двум из названных особенностям  $v(T)$ . На низкотемпературной ветви пика  $Q^{-1}$  при 300 К регистрируются сравнительно незначительные максимумы непосредственно за точкой перегиба  $v$  и вблизи азотных температур.

Полученные результаты свидетельствуют в пользу структурной нестабильности решетки  $\text{LiNO}_3$  при изменении температуры. По характеру нерегулярных изменений  $v$  и  $Q^{-1}$  можно предположить, что в  $\text{LiNO}_3$  при охлаждении ниже 240 К реализуется сегнетоупругий ФП, а при на-

гревании чуть выше комнатных температур — структурный ФП неперывного типа. Немонотонный характер  $\nu$  и высокотемпературный максимум  $Q^{-1}$  в интервале 425 К до предплавления возможно связаны с перманентной разупорядоченностью  $\text{NO}_3^-$  из-за термостимулированного дефектообразования в решетке  $\text{LiNO}_3$ .

Указанные выше температуры 263, 443 и 503 К, при которых наблюдались аномалии электрических и оптических свойств  $\text{LiNO}_3$  [13, 14], совпадают с установленными особенностями термоупругого и неупругого поведения  $\text{LiNO}_3$ . В этом плане по поводу аномалий  $\nu$  и  $Q^{-1}$  в окрестности 300 К можно сказать следующее.

В результатах работы [13], если совместить отдельно представленные графики в случае нагревания и охлаждения образцов  $\text{LiNO}_3$  (выполнено нами на рис. 1), обнаруживается существенный разрыв между данными по удельному электрическому сопротивлению  $\rho$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  вблизи 300 К. Такое несоответствие значений  $\rho$  и  $\epsilon$  в  $\text{LiNO}_3$  при комнатной температуре авторы работы [13] объясняют различной скоростью создания дефектов решетки в режимах нагрев—охлаждение и возможной гидратацией образцов. Последнее заслуживает внимания, так как  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  теряет  $2.5\text{H}_2\text{O}$  при  $29.9^\circ\text{C}$  [12]. Нами проведены более детальные исследования изменений  $\nu$  и  $Q^{-1}$  нитрата лития вблизи комнатных температур (293—314 К) в режиме нагрев—охлаждение со скоростью  $\sim 0.1$  К/мин (рис. 2). Установлено, что ФП частично необратимого типа.

Таким образом, в решетке  $\text{LiNO}_3$  при изменении температуры происходит сложная динамика процесса порядок—беспорядок групп  $\text{NO}_3^-$ , а состояние вещества при стандартных условиях может быть далеким от термодинамического равновесия при весьма малых внешних воздействиях.

#### Список литературы

- [1] Термические константы веществ. Справочник. М., ВИНТИ, 1965—1973. В. 1—7.
- [2] Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А. П. Зефирова. М., 1965. 460 с.
- [3] Fermor J. H., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. N 3. P. 915—923.
- [4] Числер Э. В. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 1. С. 279—282; № 5. С. 1586—1588; 1966. Т. 8. № 6. С. 1938—1939; 1969. Т. 11. № 5. С. 1272—1281; Опт. и спектр. 1967. Т. 22. № 4. С. 572—575.
- [5] Карпов С. В., Шульгин А. А. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 11. С. 3424—3426; 1975. Т. 17. № 10. С. 2868—2872; ДАН СССР. 1968. Т. 180. № 3. С. 572—575.
- [6] Brooker M. H. // J. Phys. Chem. Sol. 1978. V. 39. N 6. P. 657—667.
- [7] Корнфельд М. И., Чудинов А. А. // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. № 1 (7). С. 33—36.
- [8] Craft W. L., Eckhardt R., Slutsky L. I. // J. Phys. Soc. Jap. 1969. V. 26. Suppl. P. 184—186.
- [9] Hearmon R. F. S. // Phys. St. Sol. (a). 1971. V. 5. N 3. P. K183—K186.
- [10] Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л., 1974. 496 с.
- [11] Stromme K. O. // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. N 4. P. 1479—1481.
- [12] Справочник химика. Т. 2. / Под ред. Б. П. Никольского. Л., 1971.
- [13] Fermor J. H., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. N 5. P. 1581—1587.
- [14] Rhodes E., Ubbelohde A. R. // Proc. Roy. Soc. (London). 1959. V. A251. P. 156—161.

Томский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию  
11 марта 1990 г.