

$\sigma_{кр} \sim 10^2$ кГ/см² для $\alpha = 45^\circ$, а максимальное $\sigma_{кр}^{max} \sim 700$ кГ/см² отвечает углу $\alpha = 43^\circ 03'$.

К сожалению, экспериментальные зависимости P_s от σ не позволяют разделить эффекты, отвечающие только одновременному воздействию σ_{yy} , σ_{zz} или только воздействию σ_{yz} , так как σ_{yy} , σ_{zz} и σ_{yz}^2 в (2), (3) имеют одинаковую угловую зависимость. Поскольку, однако, резкое увеличение гидростатического $p_{кр}$ (в которое не входят сдвиговые компоненты типа σ_{yz}) может быть связано только с одновременным воздействием σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , то возможно, что и в нашем случае решающее влияние на $\sigma_{кр}$ имеет одновременное воздействие компонент σ_{yy} , σ_{zz} , а не σ_{yz} , т. е. в уравнениях (1), (2) $c \gg f$ и $c^* \simeq c$.

Конечно, формулы (1)–(3) дают только качественное описание экспериментальных данных. Для этого есть несколько причин. Во-первых, в (1), (2) не учтены члены разложения других степеней. Во-вторых, экспериментальные данные не являются достаточно точными, поскольку передача одноосного давления на образец должна приводить к неоднородным деформациям, а следовательно, к размытию зависимости $P_s(\sigma)$. В частности, самые большие отклонения экспериментальных кривых $P_s(\sigma)$ от расчетных вблизи $\sigma_{кр}$ могут быть связаны именно с таким размытием. В-третьих, все оценки имеют большую ошибку из-за того, что в (1)–(3) входит разность двух близких величин (так как $a > 0$, $b > 0$, но $c^* < 0$).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Каллаев С. Н., Гладкий В. В., Кириков В. А., Иванова Е. С., Шувалов Л. А. // ЖЭТФ. 1990. Т. 96. № 5(11). С. 1804–1813.
 [2] Gesi K. // Ferroelectrics. 1986. V. 66. N 1/2/3/4. P. 269–286.

Институт кристаллографии
Москва

Поступило в Редакцию
18 марта 1991 г.

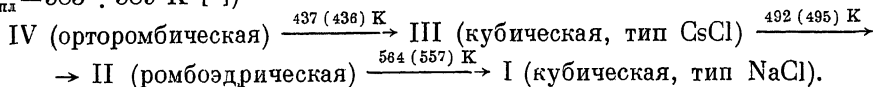
УДК 536.46.534.22.548.4

© Физика твердого тела, том 33, № 8, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 8, 1991

ПОЛИМОРФИЗМ НИТРАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ ПО АКУСТИЧЕСКИМ ДАННЫМ. НИТРАТ РУБИДИЯ

В. Н. Беломестных, Ал. А. Ботаки

Считается [1], что среди семи одновалентных нитратов полиморфизм $RbNO_3$ наиболее интересен. В качестве аргументов при этом обычно приводят два обстоятельства. Во-первых, наличие четырех высокотемпературных модификаций нитрата до перехода его твердой фазы в расплав ($T_{пк} = 583 \div 589$ К [2])

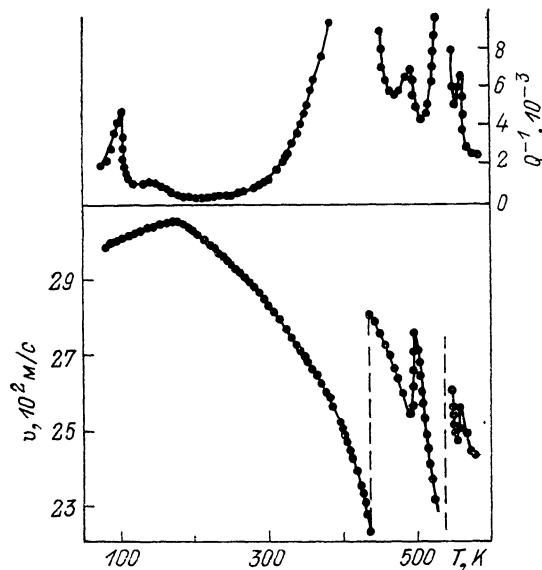


Во-вторых, степень разупорядочения формы $RbNO_3$ —I такова, что аналогична пластическим молекулярным кристаллам (структура «близка к структуре расплава» [1]). Кроме того, имеются сведения о диэлектрических трансформациях в нитрате рубидия при пониженных температурах ($T = 228$ К [3]). Акустических исследований фазовых переходов (ФП) в $RbNO_3$ не проводилось.

В настоящей работе представлен температурный спектр скорости ν и затухания (внутреннего трения Q^{-1}) продольных ультразвуковых коле-

баний в поликристалле нитрата рубидия на частоте ~ 100 кГц в интервале от температуры жидкого азота до предплавления ($T=580$ К). Образцы для исследований вырезались в виде стержней с поперечными размерами 2×2 мм из таблеток, спрессованных в вакууме с подогревом из предварительно диспергированного кристаллического порошка нитрата марки о. с. ч. При указанной технологии прессования максимальная плотность образцов достигала величины $\rho=3.02$ г/см³, что лишь на 3 % меньше табличного значения плотности монокристалла RbNO_3 [2]. Длина образцов подбиралась равной половине длины ультразвуковой волны на используемой частоте. Относительная амплитуда колебательной деформации составляла $\varepsilon \sim 10^{-6}$.

Температурные изменения скорости и затухания ультразвука в поликристалле RbNO_3 (см. рисунок) демонстрируют сложную динамику структурных перестроек в решетке исследуемого нитрата. При этом anomальное поведение v и Q^{-1} наблюдается в основном в области повышенных тем-



Температурный спектр скорости и затухания продольного ультразвука в нитрате рубидия.

ператур, что соответствует известному фазовому состоянию данного нитрата при изменении температуры. Последовательность высокотемпературных ФП в RbNO_3 реализуется в акустическом эксперименте, как следует из рисунка, в виде смены двух идентичных по виду, но разных по величине аномального изменения параметров v и Q^{-1} графиков. Действительно, в каждом из них четко прослеживаются чередующиеся разрывные скачки скорости и «бесконечные» максимумы затухания звука с непрерывными конечными минимумами для v и максимумами для Q^{-1} . Три из четырех регистрируемых акустикой аномалий скорости и затухания звука соответствуют указанным выше точкам (T_c) ФП $\text{IV} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{I}$. Однако виды изменения $v(T)$ в окрестности T_c в RbNO_3 отличны от установленных нами ранее изменений скорости звука вблизи T_c в нитратах лития, натрия и калия [4, 5]. Это обстоятельство не совсем согласуется с высказываемыми в литературе [3, 6] соображениями об идентичности механизмов разупорядочения анионной подрешетки в отдельных фазах RbNO_3 и нитратов натрия и калия.

Кроме того, совершенно непонятно пока остается происхождение достаточно развитой акустической аномалии в RbNO_3 —II при $T=535$ К. Фаза RbNO_3 —II, по сведениям [6], напоминает высокотемпературные формы NaNO_3 —I и KNO_3 —I. Следовательно, группы NO_3 разупорядочены по позициям типа кальцита и арагонита. Возможно, регистрируемая акустикой аномалия в промежутке между двумя кубическими модификациями RbNO_3 —III и RbNO_3 —I при $T=535$ К связана с перераспределением между ориентированными по этим позициям нитрат-ионов в рамках одной и той же пространственной группы $R3m$. Не исключено также, что аномалия акустических параметров при $T=535$ К является отражением особенностей медленного установления термодинамического равновесия между фазами $\text{III} \rightarrow \text{II}$, обуславливающих в [7].

При низких температурах в спектре акустических параметров RbNO_3 —IV наблюдаются инверсия знака dv/dT при $T=175$ К и сравнительно небольшой пик Q^{-1} вблизи $T=100$ К. Уменьшение v при охлаждении нитрата рубидия начиная с $T=175$ К указывает на смягчение решетки RbNO_3 —IV. Низкотемпературные особенности в спектре v и Q^{-1} нитрата рубидия, обнаруженные нами, некоторым образом перекликаются с диэлектрическими ФП, установленными в RbNO_3 по изменению проводимости и диэлектрической проницаемости [3]. Вместе с тем сведений о структурных ФП в нитрате рубидия при низких температурах нет, хотя на предмет их обнаружения ставились специальные эксперименты [7]. Учитывая, что смягчение решетки по акустическим данным мы наблюдали в ранее исследованных нитратах лития ($T < 263$ К), натрия ($T < 280$ К) и калия ($T < 280$ К), следует, видимо, говорить о существовании в одновалентных нитратах при низких температурах изоструктурных ФП, природа которых подлежит выяснению.

В заключение отметим, что при $T \geq 400$ К в опытах регистрировались, кроме основного, дополнительные акустические резонансы, свидетельствующие о частичном перекрытии ФП в нитрате рубидия.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Ч. 1. М., 1982. 434 с.
- [2] Справочник химика. Т. 2. Изд. 3-е / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1971.
- [3] Fermor J. H., Kjckshus A. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. N 6. P. 2054—2060; 1972. V. 26. N 7. P. 2645—2654; 1973. V. 27. N 3. P. 915—923.
- [4] Беломестных В. Н., Ботақи Ал. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2829—2831.
- [5] Беломестных В. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 10. С. 526—529.
- [6] Strømme K. O. // Acta Chem. Scand. 1974. V. 25. N 1. P. 211—218.
- [7] Owen W. R., Kennard C. H. L. // Aust. J. Chem. 1971. V. 24. P. 1295—1296.

Политехнический институт
им. С. М. Кирова
Томск

Поступило в Редакцию
13 марта 1991 г.

УДК 538.245

© Физика твердого тела, том 33, № 8, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 8, 1991

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ИОНОВ Ni^{2+} НА МАГНИТНУЮ АНИЗОТРОПИЮ ФЕРРИТОВ СИСТЕМЫ $\text{Ni}_{1+2x}\text{Fe}_{2-3x}\text{Sb}_x\text{O}_4$

К. П. Белов, А. Н. Горяга, Р. Р. Аннаев

Несмотря на то что ферриты-шпинели открыты давно и получили широкое применение в технике, некоторые их магнитные свойства до сих пор остаются невыясненными. В частности, это относится к тем ферритам, в тетраэдрических (А) позициях которых могут находиться ионы Ni^{2+} с основным состоянием орбитальный триплет (имеют эффективный орбитальный момент $\bar{I}=1$). У свободного иона Ni^{2+} ($3d^8$, $L=3$, $S=1$) кристаллическое поле тетраэдра лишь частично «замораживает» момент L , и поэтому он наряду со спиновым моментом S будет играть значительную роль в формировании магнитных свойств феррито-шпинелей. Имеется небольшое число ферритов-шпинелей, содержащих ионы Ni^{2+} в А-позициях, так как они обладают большой энергией предпочтения к занятию октаэдров (В). Однако если в никелевый феррит с катионным распределением $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ вместо ионов Fe^{3+} вводить ионы Sb^{5+} , то это приведет к значительному увеличению содержания ионов Ni^{2+} , часть которых