

УДК 536.46.534.22.548.4

© 1992

ПОЛИМОРФИЗМ НИТРАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ ПО АКУСТИЧЕСКИМ ДАННЫМ. НИТРАТЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ

В. Н. Беломестных, Ал. А. Ботаки

В интервале от 77 К до предплавления (575 К) на частотах 100—130 кГц методом составного пьезоэлектрического вибратора изучены полиморфные свойства нитратов натрия и калия. Установлены аномальные изменения скорости и затухания продольного ультразвука в окрестности известных точек фазовых переходов типа «порядок—беспорядок» в NaNO_3 ($T_c = 549$ К) и KNO_3 ($T_c = 402$ К) и некоторые особенности в акустических параметрах нитратов при других температурах. На примере NaNO_3 впервые рассмотрена возможность представления изменений упругих модулей при структурных фазовых переходах в квазиизотропных системах из соответствующих данных по константам упругости (податливости) монокристалла. В термоциклированных и амплитудно-зависимых экспериментах с кристаллами KNO_3 показана связь эволюции акустических спектров и нелинейного поведения с гистерезисными явлениями и метастабильными состояниями.

При нормальных условиях в ряду одновалентных нитратов структура кристаллической решетки чувствительна к размерам катионов и замена натрия калием приводит к смене типа их низкотемпературных упорядоченных структур: NaNO_3II (пространственная группа $R\bar{3}c$, параметры элементарной ячейки $a = 6.33$ Å, $\alpha = 47^\circ 15'$, число молекул в элементарной ячейке 2) — тип кальцита, KNO_3II (*Pnma*, $a = 5.44$ Å, $b = 9.19$ Å, $c = 6.46$ Å, $z = 4$) — тип арагонита (рис. 1) [1]. Псевдогексагональная орторомбическая структура арагонита предпочтительна для больших катионов и имеет координационное число для них 9 против 6 в ромбоэдрической решетке кальцита. В фазах II нитратов плоские группы NO_3 в последовательных слоях имеют две кристаллографические ориентации, различающиеся поворотом на угол π по отношению друг к другу, и образуют упорядоченные подрешетки. Высокотемпературные разупорядоченные формы NaNO_3I и KNO_3I считаются подобными ($R\bar{3}m$ с одной молекулой в элементарной ячейке) и возникают с повышением температуры при атмосферном давлении соответственно при $T_c = 549$ и 402 К [1]. Исчезновение дальнего порядка в подрешетках нитрат-ионов выше T_c понимается как отсутствие всякого различия между группами NO_3 — в любой из подрешеток каждая из групп может иметь одну из возможных ориентаций. При этом представляется, что в фазах I нитрат-ионы статистически разупорядочены по окружающим позициям как структуры типа арагонита, так и структуры типа кальцита. Соответствующие заселенности двух типов положений зависят от температуры кристаллов и составляют, например, для NaNO_3I при 563 К приблизительно 55 и 45 %, для KNO_3I при 415 К — 66 и 34 %.

Несмотря на подобие высокотемпературных форм нитратов натрия и калия, характер фазовых переходов (ФП) в них при указанных выше температурах

установлен разный. Переход $\text{NaNO}_3\text{II} \rightarrow \text{NaNO}_3\text{I}$ является постепенным и считается типичным примером λ -перехода. Переход $\text{KNO}_3\text{II} \rightarrow \text{KNO}_3\text{I}$ в значительной мере изотермичный, относится к ФП 1-го рода, но сопровождается относительно малым увеличением объема ($\sim 0.7\%$) и может происходить в монокристалле без его разрушения [1]. Кроме этого, на кривой ДТА для нитрата калия наблюдались экзотермические эффекты при 381, 393 К, которые связывались с существованием в узком интервале температур третьей промежуточной модификации KNO_3III ; рентгенографически это подтвердить не удалось [2]. Однако метастабильную фазу KNO_3III можно получить охлаждением KNO_3I в отсутствие влаги [1]. Обычно она появляется при ~ 396 К, а ФП $\text{KNO}_3\text{III} \rightarrow \text{KNO}_3\text{II}$ происходит при температурах 388—378 К. При охлаждении в вакууме KNO_3III

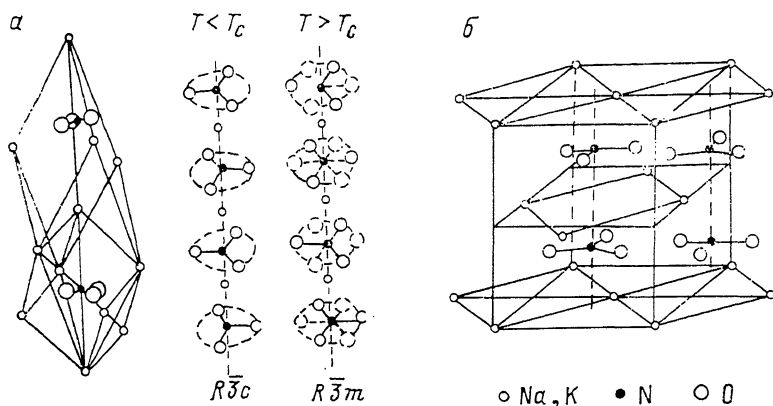


Рис. 1. Структура NaNO_3 II, NaNO_3 I (а) и KNO_3 II (б).

сохраняется до комнатной температуры и ниже. В связи с тем что KNO_3III является сегнетоэлектриком и используется в качестве переключающих приборов, элементов памяти и датчиков теплового излучения, к вопросам стабильности этой фазы в последнее время наметился повышенный интерес [3-5].

Имеются данные, свидетельствующие о структурной перестройке в нитратах натрия и калия и при низких температурах ($T < 300$ К). Так, например, методом рентгеновской дифракции в NaNO_3 обнаружен ФП с замедленной кинетикой в окрестности 268 К [6], а по изменению диэлектрической проницаемости предполагают ФП в NaNO_3 при 243 К, в KNO_3 при 213 К [7].

Высокотемпературный ФП в монокристалле NaNO_3 акустическими методами изучался в работах [8, 9]. Было установлено [8], что в точке ФП среди постоянных податливости s_{11} , s_{44} , s_{12} , s_{33} скачок испытывает только последняя (в [9] константа упругости c_{33}). Теоретические расчеты показали [10], что при ФП 2-го рода в NaNO_3 на температурных зависимостях s_{14} и s_{44} должен быть излом, а скачки остальных постоянных податливости в точке перехода составляют $\Delta s_{11} = \Delta s_{12} \leq 0.01s_{33}$, $\Delta s_{13} \leq 0.1s_{33}$. Упругая анизотропия орторомбического монокристалла KNO_3 при комнатной температуре изучалась в [11]. Были определены значения 9 констант упругости с соотношениями между ними, характерными для слоистых кристаллов. Упругие модули поликристаллов NaNO_3II и KNO_3II импульсным ультразвуковым методом установлены в [12], а температурные изменения скорости v и затухания (внутреннего трения Q^{-1}) продольных упругих волн в поликристаллах KNO_3II и KNO_3I — резонансным методом в [13, 14].

Несмотря на определенный прогресс в изучении полиморфных свойств нитратов натрия и калия, многое в их фазовом поведении остается еще дискуссионным или противоречивым. В частности, высказывается мнение, что рентгенов-

ские измерения превышают симметрию их решетки [15]. Спектроскопические исследования (КРС, ИК [15-17]) предполагают наличие в нитратах двух типов неэквивалентных групп NO_3 , один из которых не связан с упорядочением решетки. Незавершенными являются сведения по эволюции переходов $\text{II} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II}$ или $\text{II} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{III}$ при термодиклированиях в нитрате калия. Особенно это касается метастабильной фазы KNO_3III . Совершенно пока не проработан вопрос в отношении полиморфизма и нелинейной акустики неорганических нитратов.

В настоящей работе представлены результаты изучения структурных и изоструктурных ФП в поликристаллах нитратов натрия и калия по акустическим данным в широком интервале температур. Для монокристаллов нитрата калия получены и анализируются высокотемпературный спектр ν и Q^{-1} , а также амплитудные зависимости декремента затухания и дефекта модуля Юнга в трех его структурных формах.

1. Методика эксперимента

Температурный спектр скорости продольных волн ν и внутреннего трения Q^{-1} в поликристаллах нитратов натрия и калия изучался резонансным методом двухсоставного пьезокварцевого вибратора на частоте 100 кГц в интервале 77—575 К. Образцы для исследований вырезались в виде стержней с поперечными размерами порядка 2×2 мм из таблеток, спрессованных в вакууме с подогревом из предварительно диспергированных порошков нитратов марки хч. Максимальная плотность образцов достигла величины $\rho = 2.19$ г/см³ в случае NaNO_3II и $\rho = 2.05$ г/см³ в случае KNO_3II , что лишь незначительно (~3 %) меньше табличных значений плотности данных веществ [18]. Длина образцов подбиралась равной половине длины ультразвуковой волны на используемой частоте. Температурные спектры акустических параметров снимались в области амплитудно-независимого внутреннего трения при относительной амплитуде колебательной деформации $\epsilon \approx 10^{-6}$. Рабочий режим изменения температуры составлял 1 К/мин, вблизи точек ФП ($T_c \pm 10$ К) ~0.1 К/мин. Измерения выполнялись в вакууме ~ 10^{-2} мм рт. ст.

Монокристаллы нитрата калия выращивали методом испарения водного раствора при температуре 45 °С. При этом отдельные хорошо ограниченные призмы достигали размеров $6 \times 8 \times 30$ мм. Образцы монокристаллов ориентировались параллельно длинной грани. При этом колебания распространялись в направлении, перпендикулярном плоскости треугольных анионов NO_3 , что соответствует направлению наибольшего расширения кристалла [19]. Амплитудные зависимости дефекта модуля Юнга $\Delta E/E$ и декремента δ снимались для трех структурных форм нитрата калия соответственно при температурах 293, 413 и 393 К. При этом изменении модуля Юнга с ростом γ оценивали по сдвигу частоты вибратора по отношению к его частоте при амплитуде деформации $5 \cdot 10^{-7}$. Погрешность измерения относительных изменений скорости ультразвука не превышала 0.1 %, внутреннего трения ~5 %.

2. Результаты и их обсуждение

Полученные данные по акустическим свойствам нитратов натрия и калия целесообразно обсудить отдельно для каждого из веществ.

1) Н и т р а т н а т р и я. Температурный спектр скорости продольных упругих волн и внутреннего трения в поликристалле NaNO_3 представлен на рис. 2. Как и ожидалось, графики $\nu(T)$ и $Q^{-1}(T)$ содержат аномалии, характер которых сохраняется хорошую воспроизводимость от образца к образцу (на

примере исследований пяти образцов). При нагреве нитрата натрия на температурной зависимости скорости ультразвука последовательно регистрируются излом ($T=425$ К), минимум ($T=460$ К) и скачок ($T \approx 550$ К), сопровождающиеся максимумами затухания колебаний. Таким образом, переход к беспорядку в решетке исследуемого нитрата непрерывно растянут в интервале более 100° и по совокупности наших измерений и имеющихся сведений по электро-, теплофизике, ИК-спектрам, КРС, ЯМР, ЯКР включает в себя разупорядочение

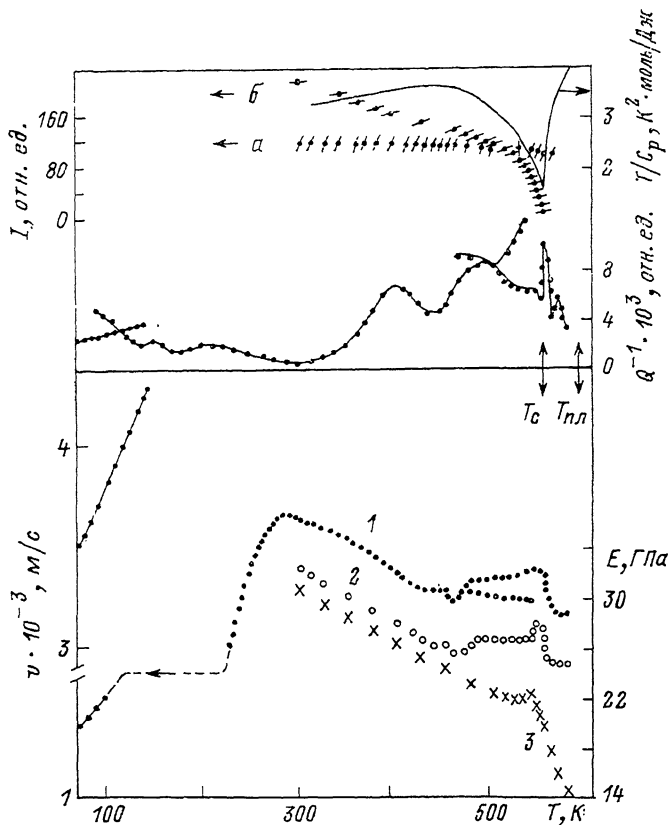


Рис. 2. Температурные изменения скорости и затухания ультразвука, модуля Юнга, интенсивностей основного (110) (а) и сверхструктурного (123) (б) рефлексов рассеяния рентгеновских лучей [23], термического коэффициента устойчивости [24] в NaNO_3 .

1 — v , 2 — E , 3 — $E_{\text{ФРХ}}$.

катионной подрешетки, деформацию треугольных плоских ионов NO_3^- из-за эффекта Яна—Теллера и, наконец, разупорядочение анионной подрешетки в результате винтообразного движения NO_3^- групп [1, 6, 7, 16, 17, 20].

Кроме названных, в высокотемпературном поведении акустических параметров NaNO_3 наблюдалась еще одна особенность: в интервале 470—535 К регистрировались два близких по частоте резонанса при фиксированной температуре, расчет по которым приводит к разным значениям скорости распространения упругих волн в данном веществе в указанном температурном интервале (рис. 2). Остановимся более подробно на этой особенности, которая, на наш взгляд, демонстрирует еще не вполне раскрытые возможности ультразвука как длинноволнового метода по сравнению с рассеянием рентгеновских лучей и нейтронов при исследовании ФП в пределах одной и той же кристаллической модификации вещества.

Раздвоение резонансной частоты вибратора в акустических экспериментах по изучению полиморфных свойств веществ впервые наблюдалось в окрестности структурного ФП в азиде цезия [21], для ряда ионных молекулярных кристаллов описано одним из авторов [14] и связывается с гетероструктурным метастабильным состоянием вещества. В данном случае такое состояние решетки NaNO_3 может быть обусловлено сосуществованием твердых фаз со структурами типа кальцита и арагонита и, следовательно, динамикой переориентаций NO_3^- -групп между четырьмя неэквивалентными их положениями. Интересно, что при этих же температурах выше 486 К, по данным КРС в NaNO_3 [16], рядом с линией $\nu_3=1385 \text{ см}^{-1}$ в спектре внутренних колебаний аниона NO_3^- со стороны высокой частоты возникает второй диффузный максимум, а в экспериментах по рассеянию нейтронов вблизи T_c наблюдаются сдвиг частот и аномальная ширина линий [22]. Объяснение природы наблюдаемого в NaNO_3 акустического расщепления требует специального исследования изменений $\nu(T)$ и $Q^{-1}(T)$ в окрестности T_c . Здесь же лишь отметим, что указанная выше температура раздвоения частоты вибратора совпадает с началом при нагреве нелинейной температурной зависимости интегральной интенсивности сверхструктурного рефлекса 123 ($T=468 \text{ К}$), по данным рентгеновской дифрактометрии NaNO_3 [23], и точкой перегиба на термическом коэффициенте устойчивости данного соединения [24] (рис. 2). Согласно [23], поведение решетки нитрата натрия в интервале от $T=468 \text{ К}$ до T_c , т. е. как раз там, где мы регистрируем акустическое расщепление, можно описать с помощью двух связанных параметров порядка ($\Theta \neq 0$, $P \neq 0$), один из которых (Θ) характеризует разупорядочение групп NO_3^- , а другой (P) — спонтанную деформацию несимметричной фазы NaNO_3II .

Измеренная скорость звука в «стержне» позволяет при известной плотности образца ρ найти модуль Юнга

$$E = \rho v^2. \quad (1)$$

С другой стороны, средние значения этого модуля можно вычислить из данных по упругим свойствам монокристалла. Нами выполнен такой расчет по методу Фохт—Ройс—Хилла для кристаллов тригональной симметрии [25]

$$E = \frac{9B_{\text{ФРХ}}G_{\text{ФРХ}}}{3B_{\text{ФРХ}} + G_{\text{ФРХ}}}, \quad (2)$$

где

$$B_{\text{ФРХ}} = \frac{1}{2}(B_{\Phi} + B_{\text{P}}), \quad G_{\text{ФРХ}} = \frac{1}{2}(G_{\Phi} + G_{\text{P}}),$$

$$B_{\Phi} = \frac{1}{9}(2c_{11} + c_{33} + 4c_{13} + 2c_{12}),$$

$$B_{\text{P}}^{-1} = 2s_{11} + s_{33} + 2s_{12} + 4s_{13},$$

$$G_{\Phi} = \frac{1}{30}(7c_{11} + 2c_{33} - 5c_{12} - 4c_{13} + 12c_{44}),$$

$$G_{\text{P}}^{-1} = \frac{2}{15}(7s_{11} + 2s_{33} + 3s_{44} - 5s_{12} - 4s_{13}).$$

Необходимые для этого сведения по всем независимым $c_{ij}(T)$ и $s_{ij}(T)$ монокристалла NaNO_3 для $T \geq 300 \text{ К}$ взяты из [8, 9, 26]. Между поведением $E(T)$ и $E_{\text{ФРХ}}(T)$ установлено качественное согласие (рис. 2; при вычислении модуля значение ν экстраполировали на результат для образца с нулевой пористостью, в области расщепления использовалось среднее значение ν), однако с разной степенью критического изменения модуля Юнга непосредственно вблизи T_c (из данных монокристалла предпереход значительно уже, хотя минимум вблизи

T_c сохраняется). Возможно, что в случае поликристалла NaNO_3 более развитые акустические аномалии связаны с дисперсным кристаллитным состоянием образца. Попутно заметим, что сравнительно надежное прогнозирование термоупругого поведения микронеоднородных материалов (типа спрессованных из порошка образцов) при известной упругой анизотропии кристаллитов правомерно для условий, когда сохраняется вполне определенная кристаллическая модификация вещества. В случае же структурной перестройки предположения об однородной деформации или напряжении по всему объему тела, как принято в методе ФРХ, не очевидны. Детальная проработка настоящего вопроса, вероятно, отсутствует.

При низких температурах ($T < 300$ К) наши данные также подтвердили наличие ФП в NaNO_3 . При охлаждении нитрата инверсия знака dv/dT происходит вблизи 280 К и далее, вплоть до температуры жидкого азота, наблюдается смягчение решетки. При этом в окрестности $T \approx 140$ К регистрируется раздвоение резонансной частоты вибратора, близкое в начальный момент к удвоению. Возможной причиной ФП в этом случае считают вращение NO_3 -групп вокруг оси a_2 [6], так что дополнительные атомы кислорода оказываются в плоскостях 104. Метастабильное же состояние анионной подрешетки, вероятно, связано с замораживанием таких движений NO_3^- , а термодинамическое равновесие в нашем эксперименте заведомо не достигалось, так как для этого в области ФП изменение температуры на 5° требует не менее 24 ч [6].

2) Н и т р а т к а л и я. Поскольку при нагревании и охлаждении данного нитрата регистрируется разное число ФП, то термоциклирование играет принципиальную роль при изучении фазовой стабильности этого вещества. На рис. 3 приведены изменения ν и Q^{-1} поликристалла KNO_3 в режимах нагрев—охлаждение для $T > 300$ К и охлаждение—нагрев для $T < 300$ К. Высокотемпературные ФП II \rightarrow I ($T_c^{2,1} \approx 400$ К) и III \leftarrow I ($T_c^{1,3} \approx 370$ К) сопровождаются скачками на зависимостях $\nu(T)$ в виде «ступенек», а аномалия $Q^{-1}(T)$ при этом имеет характер раздвоенного максимума с меньшими по величине пиками со стороны предперехода. Наличие пиков Q^{-1} — предшественников основному, наблюдаемому в точке ФП, в точности совпадающих с температурами переходов уже в обратном направлении изменения температуры, — пока не совсем понятно. Возможно, что это проявление того необычного термодинамического пути, который рассматривается в теории ФП, описываемых двумя параметрами порядка [27]. Как видно из рис. 3, упорядоченная метастабильная фаза KNO_3 II и частично упорядоченная метастабильная фаза KNO_3 III отличаются не только самой величиной скорости звука, но и характером ее температурной зависимости.

Низкотемпературное термоциклирование KNO_3 II ($T < 300$ К) обнаруживает более развитую по сравнению с NaNO_3 II картину акустического расщепления, что в принципе следовало ожидать, так как именно на нитрат калия приходится смена типа решетки кальцит—арагонит в ряду нитратов щелочных металлов. При этом в режиме понижения температуры начало раздвоения резонансной частоты вибратора с нитратом калия в фазе II происходит при 260 К, а в фазе III — при 300 К.

Представляет интерес сопоставить температурные изменения акустических параметров KNO_3 с поведением некоторых других его характеристик. С этой целью на рис. 3 приведены взятые из [7] результаты термоциклирования в окрестности ФП KNO_3 II \rightarrow KNO_3 I, KNO_3 I \rightarrow KNO_3 III низкочастотной ($f=1$ кГц) диэлектрической проницаемости ϵ поликристалла нитрата калия, полученного из расплава этой соли. Как видно из рис. 2, области аномальных изменений $\epsilon(T)$, $\nu(T)$ и $Q^{-1}(T)$ в целом совпадают.

Выше для нитрата натрия (рис. 2) показана корреляция особенностей температурного спектра его акустических параметров и термического коэффициента устойчивости. Имеющиеся данные по теплоемкости KNO_3 в области низ-

ких [28] и высоких [29] температур позволяют построить зависимость $T/C_p(T)$ для этого вещества (рис. 3; C_p получена в указанных работах только в режиме нагрева). Видно, что термический коэффициент устойчивости нитрата калия фактически имеет только одну явно выраженную особенность — глубокий минимум при переходе $\text{KNO}_3\text{II} \rightarrow \text{KNO}_3\text{I}$. Другие же аномалии ν нитрата калия в большей мере находят отражение в его транспортной характеристике — тепло-

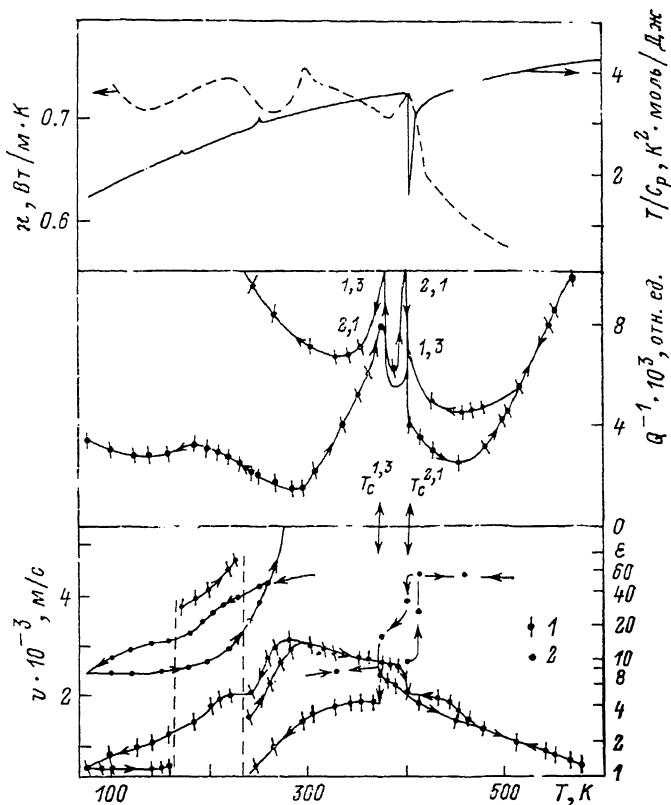


Рис. 3. Температурные изменения скорости и затухания ультразвука, теплопроводности, термического коэффициента устойчивости и диэлектрической проницаемости [7] в поликристалле KNO_3 .

1, 2 — значения ν по раздвоенным частотам резонанса. Направления изменения температуры указаны стрелками.

проводности, измерения коэффициента α которой, как известно, могут служить косвенным доказательством данных по скорости звука в диэлектриках [30]

$$\alpha = \frac{1}{3} \lambda C \bar{v}, \quad (3)$$

где λ — средняя длина свободного пробега фононов, C — теплоемкость на единицу объема, \bar{v} — средняя скорость звука в модели твердого тела по Дебаю. Нами проведены измерения α на приборе ИТ- λ -400 в образцах поликристалла KNO_3 , изготовленных по той же технологии, что и для акустических измерений. Минимумы на зависимости $\alpha(T)$ нитрата калия (рис. 3) совпадают с нерегулярным поведением $\nu(T)$ данного вещества и, на наш взгляд, дополнительно свидетельствуют о корректности полученных акустических данных.

На рис. 4 приведены температурные изменения скорости и затухания ультразвука, положений пиков аномального дублета в спектре КРС [15] монокристалла KNO_3 . Основные особенности в поведении ν и Q^{-1} при термодиклировании монокристаллов KNO_3 сводятся к следующему. В фазе II нитрата результаты для трех образцов в пределах разброса идентичны,

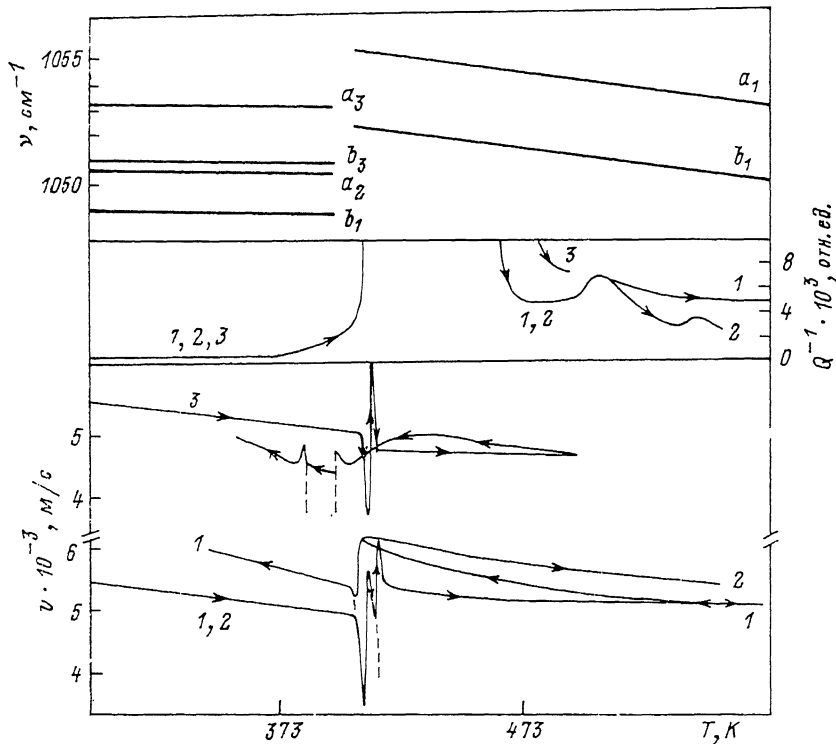


Рис. 4. Температурные изменения скорости и затухания ультразвука, положений пиков аномального дублета в спектре КРС [15] монокристалла KNO_3 .

1, 2, 3 — номера образцов; а, в — пики дублета.

в фазе I существенно различны: скорость ν I может быть как больше, так и меньше ν II; на высокотемпературной ветви максимума Q^{-1} наблюдается разное число сателлитов. На наш взгляд, эти данные являются отражением разной степени беспорядка в анионной подрешетке KNO_3 I от образца к образцу, вызванной в условиях данного эксперимента неодинаковой скоростью нагрева образцов 1—3.

Как было показано в серии работ по исследованию механизма полиморфных превращений в нитрате калия оптическим методом [31], деформации и напряжения, образовавшиеся в результате изменения температуры кристалла и при ФП, через процессы релаксации и рекристаллизации существенно регулируют рост новой фазы при превращении. При «отдыхе» кристалла в условиях $T > T_c$ восстановительная роль указанных процессов тем полнее, чем продолжительнее время «отдыха». С этой точки зрения в образцах 1 и 2 нитрата калия сравнимые уровни механических напряжений в фазе KNO_3 II и время пребывания в фазе KNO_3 I приводят к сходному виду температурных спектров акустических параметров (для образца 2 изменения ν при охлаждении не показаны на рис. 4 только

из соображений усложнения графика). Другие же, более «жесткие» условия эксперимента для образца 3 приводят к принципиально отличному виду изменения $\nu(T)$ при его термоциклировании. Эти отличия, кроме названных, непосредственно затрагивают окрестность ФП. При прямом ходе (нагревании) на зависимости $\nu(T)$ для образцов 1 и 2 регистрируются два близко расположенных минимума при температурах 406 и 412 К, для образца 3 — только при 406 К. При обратном ходе (охлаждении), наоборот, $\nu(T)$ имеет один минимум (401 К) для образцов 1 и 2, а для образца 3 — два (при 396 и 381 К). Так как аномалии $\nu(T)$ в обратном ходе термоцикла соответствуют приведенным выше известным структурным состояниям нитрата калия, можно предположить, что и обнаруженные нами два последовательных минимума $\nu(T)$ при относительно медленном нагреве этого вещества указывают на возможность существования промежуточной фазы нитрата в интервале 406—412 К между общепринятыми фазами II и I. Наличие аномального дублета в спектре КРС из области симметричных валентных колебаний группы NO_3 в нитрате калия (рис. 4) и в связи с этим предположения о двух близких

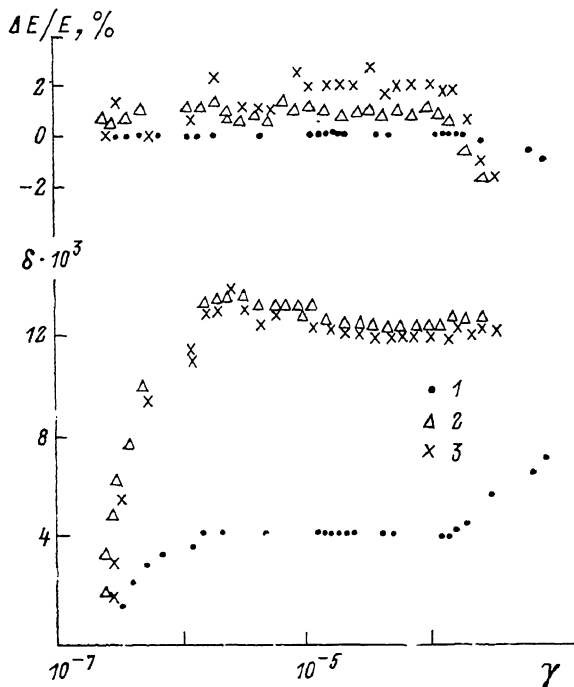


Рис. 5. Амплитудные зависимости декремента и дефекта модуля Юнга нитрата калия.

$T, K: 1 - 293, 2 - 413, 3 - 393.$

неэквивалентных типах анионов [15] могут быть также увязаны с нашими данными, но уже в представлении о последовательности ФП порядок—беспорядок для этих двух NO_3 -групп. Таким образом, акустические эксперименты показали, что структурная перестройка в нитрате калия сложнее, чем считается в литературе, весьма чувствительна к внешним возбуждениям; решетка этого соединения склонна к метастабильным состояниям.

Последнее обстоятельство должно приводить к широкому спектру времен релаксации уже при низких величинах деформации твердого нитрата и проявляться в амплитудной зависимости внутреннего трения. Для выяснения этого вопроса были выполнены эксперименты по влиянию амплитуды колебательной деформации γ на упругие и неупругие свойства трех структурных форм KNO_3 (рис. 5; представлены результаты для образца 1, аналогичные данные получены для образцов 2 и 3).

Для KNO_3II (кривая 1 на рис. 5) график $\delta=f(\gamma)$ содержит одну амплитудно-независимую область (от $\gamma=10^{-6}$ до $\gamma=10^{-4}$) и две амплитудно-зависимые ($\epsilon < 10^{-6}$ и $\epsilon > 10^{-4}$). При этом дефект модуля Юнга становится заметным только при $\gamma > 10^{-4}$. Поведение γ и $\Delta E/E$ в KNO_3I при амплитудах деформации $\gamma \geq 10^{-6}$ в целом согласуется с представлениями о микропластичности, связанной с протяженными дефектами (дислокациями и межзеренными границами) [32]. Изменения же γ при микродеформации ($\gamma < 10^{-6}$) пока не совсем понятны. Возможно, природа этой неупругости связана с переходами дислока-

дионных сегментов между метастабильными состояниями аналогично наблюдаемой неупругости при малых деформациях в металлах, когда неупругое поведение обнаружено на уровне разрешения по деформации $\Delta\gamma \sim 10^{-9}$ [33].

Список литературы

- [1] Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах: Пер. с англ. М., 1982. Ч. I. 434 с.
- [2] Amigó José M. A. // Acta Geol. Hisp. 1970. V. 5. N 2. P. 33—35.
- [3] Schaffer W. J., Mikkola D. E. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 5. P. 2563—2570.
- [4] Scott J. F., Pouligny B., Dummler K. et al. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. N 11. P. 4510—4513.
- [5] Wyncke B., Brehat F. // Phys. Status Sol. 1987. V. A 104. N 2. P. 873—877.
- [6] Johnson E. R., Frances A., Wu C. Cm. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 5. P. 1827—1828.
- [7] Fermor J. H., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. N 3. P. 915—923; N 6. P. 2254—2256.
- [8] Корнфельд М. И., Чудинов А. А. // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. № 1 (7). С. 33—36.
- [9] Craft W. L., Eckhardt R., Slutsky L. I. // J. Phys. Soc. Japan. 1969. V. 26. Suppl. P. 184—186.
- [10] Дзялошинский И. Е., Ляфшиц Е. М. // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. № 1 (7). С. 299—301.
- [11] Michard F., Plicque F. // C. R. Acad. Sc. Paris. Serie B. 1971. V. 272. P. 848—850.
- [12] Беломестных В. Н., Сухушин Ю. Н. // Изв. вузов, физика. 1974. № 1. С. 70—72.
- [13] Беломестных В. Н., Ботаки Ал. А. // Деп. в ВИНТИ. 1981. № P-1784/81.
- [14] Беломестных В. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 10. С. 526—529.
- [15] Brooker M. H. // J. Phys. Chem. Sol. 1978. V. 39. N 6. P. 657—667.
- [16] Числер Э. В. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 5. С. 1272—1281.
- [17] Карпов С. В., Шултин А. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 10. С. 2868—2872.
- [18] Справочник химика. Т. 2. 3-е изд. / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1971.
- [19] Lonappan M. A. // Proc. Indian Acad. Sci. 1955. V. A41. N 6. P. 239—244.
- [20] Spenser P., Hughes D. G. // Magn. Reson. 1980. V. 38. N 1. P. 1—8.
- [21] Беломестных В. Н., Ботаки А. А. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 1. С. 313—315.
- [22] Lefevre I., Currat R., Fouret R., More M. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. V. 13. N 24. P. 4449—4461.
- [23] Schmahe W. W., Salje E. // Phys. Chem. Miner. 1989. V. 16. N 8. P. 790—798.
- [24] Семеновко В. К., Аль-Хаят Б. Х. // ЖФХ. 1968. Т. 42. № 10. С. 2634—2636.
- [25] Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М., 1986. 134 с.
- [26] Neatmon R. F. S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1971. V. 5. N 3. P. K183—K186.
- [27] Гуфан Ю. М., Ларин Е. С. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 2. С. 463—471.
- [28] Беломестных В. Н., Гринева М. Н., Толмачева Н. Д., Шаров С. Р. // Деп. в ВИНТИ. 1982. № P-1395/82.
- [29] Шмидт Н. Е., Максимов Д. Н. // ЖФХ. 1979. Т. 53. № 7. С. 1895—1899.
- [30] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ. М., 1957. 523 с.
- [31] Асадов Ю. Г., Насиров В. И. // ДАН СССР. 1970. Т. 191. С. 1280—1281; Кристаллогр. фия. 1972. Т. 17. № 5. С. 991—994.
- [32] Старцев В. И., Ильичев В. Я., Пустовалов В. В. Пластичность и прочность металлов и сплавов при низких температурах. М., 1975. 328 с.
- [33] Биленко И. А., Митрофанов В. П., Охрименко О. А. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 10. С. 532—535.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
12 февраля 1991 г.
В окончательной редакции
4 сентября 1991 г.