

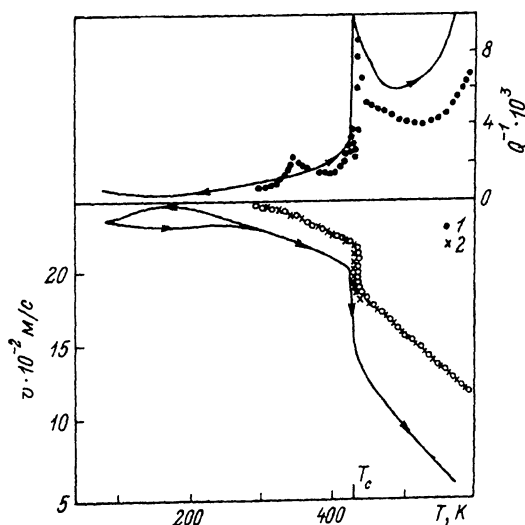
ПОЛИМОРФИЗМ НИТРАТОВ ОДНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ  
И АММОНИЯ ПО АКУСТИЧЕСКИМ ДАННЫМ. НИТРАТ ЦЕЗИЯ

В. Н. Беломестных, Ал. А. Ботаки

Температура ( $T_c$ ) фазового перехода (ФП) в нитрате цезия по литературным сведениям колеблется от 425 до 434 К [1-3]. Орторомбическая структурная форма  $\text{CsNO}_3$ —II из-за близости к гексагональной симметрии считается «псевдогексагональной», и монокристаллы этой фазы превращаются в кубическую форму  $\text{CsNO}_3$ —I (тип CsCl) без разрушения. Это обстоятельство, а также то, что ФП происходит между высокосимметричными структурами и при сравнительно небольшой температуре, делают полиморфизм в  $\text{CsNO}_3$  перспективным для изучения кооперативных ФП. Акустические исследования структурной перестройки в данном веществе нам неизвестны.

Температурные изменения скорости  $v$  и затухания (внутреннего трения  $Q^{-1}$ ) продольных упругих волн в  $\text{CsNO}_3$  получены резонансным методом составного вибратора на частотах 100—120 кГц в интервале 77—570 К для поликристалла и 295—595 К для монокристалла. Монокристаллы нитрата цезия выращены спонтанной кристаллизацией при медленном испарении водного раствора этой соли. Лучшие образцы достигали размеров  $3 \times 7 \times 15$  мм. Ультразвуковые колебания распространялись вдоль гексагональной оси (перпендикулярно слоям решетки с плоскими анионами  $\text{NO}_3^-$ ). Поликристаллы исследованного нитрата получали методом горячего прессования в вакууме из порошка марки осч. Плотность поликристаллических образцов составила  $3.5 \text{ г/см}^3$ , монокристаллов  $3.7 \text{ г/см}^3$ , что близко к табличному значению плотности  $\text{CsNO}_3$ —II ( $\rho = 3.685 \text{ г/см}^3$  [4]).

Экспериментальные результаты для  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  поли- и монокристалла  $\text{CsNO}_3$  представлены на рисунке. В обоих случаях в окрестности  $T_c$  акустические



Температурные изменения скорости продольного ультразвука и внутреннего трения в нитрате цезия. Сплошная линия — поликристалл, точки — монокристалл (1 — нагрев, 2 — охлаждение). Стрелки указывают направление изменения температуры.

параметры нитрата цезия испытывают аномальные изменения — на кривой  $\nu(T)$  регистрируется непрерывная «ступенька» (отрицательный скачок скорости звука), а  $Q^{-1}(T)$  проходит через максимум. При этом величина скачка скорости в точке перехода в изотропном состоянии образца (поликристалле) почти в два раза превышает аналогичное изменение  $\nu$  в выбранном направлении монокристалла. За пределами ФП при  $T > 300$  К зависимость  $\nu(T)$  близка к линейной в обеих фазах  $\text{CsNO}_3$ , чего не наблюдается в ранее исследованных нитратах легких щелочных металлов Li, Na [5,6]. Это обстоятельство, по-видимому, дает основание утверждать, что катионная подрешетка  $\text{CsNO}_3$  более стабильна по отношению к тепловому воздействию, чем аналогичные подрешетки в нитратах лития и натрия. Однако степень упорядоченности анионной подрешетки весьма тесным образом связана с ангармонизмом колебаний в разных структурных формах нитрата цезия: в упорядоченном  $\text{CsNO}_3$ —II температурный коэффициент скорости звука  $dv/dT$  почти в три раза меньше, чем в неупорядоченном  $\text{CsNO}_3$ —I. Такое изменение данной характеристики скорее всего в своей основе имеет причиной структурный аспект: в фазе I сумма ионных радиусов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  оказывается меньше минимального расстояния между этими ионами, в фазе II — больше [7].

Температурное изменение скорости звука в окрестности  $T_c$  в  $\text{CsNO}_3$  среди исследованных нами ФП в нитратах щелочных металлов [5,6,8,9] оказалось сходным только с поведением  $\nu(T)$  при переходе  $\text{KNO}_3$ —II  $\rightarrow$   $\text{KNO}_3$ —I. Таким образом, следуя терминологии [2], для ФП в нитрате калия высокотемпературный ФП в  $\text{CsNO}_3$  следует также считать в значительной части изотермичным и, учитывая классификацию структурных ФП по характерному ходу температурной зависимости упругих модулей [10] (в нашем случае модуль Юнга  $E = \rho\nu^2$ ), отметить близость полученного вида  $\nu(T)$  при переходе  $\text{CsNO}_3$ —II  $\rightarrow$   $\text{CsNO}_3$ —I тому типичному случаю, когда с линейной координатой параметра порядка связана квадратичная деформация.

Переход между фазами II  $\rightarrow$  I в нитрате цезия принято сравнивать с переходом между структурными формами IV—III в нитрате рубидия ( $T_c = 437$  К [2]), так как фазы I в первом и III во втором нитратах структурно эквивалентны. Проведенные нами ранее акустические эксперименты для  $\text{RbNO}_3$  [8] и данные настоящей работы для  $\text{CsNO}_3$  не выявляют аналогий между видами аномальных изменений  $\nu(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  вблизи  $T_c$  указанных ФП. В этом отношении результаты акустических экспериментов по крайней мере не противоречат выводу, сделанному в [11] по исследованию спектров КРС в упорядоченных фазах нитратов цезия и рубидия: переход  $\text{CsNO}_3$ —II  $\rightarrow$   $\text{CsNO}_3$ —I характеризует более полную степень ориентационного плавления анионной подрешетки.

Термоциклирование монокристалла  $\text{CsNO}_3$  показывает, что высокотемпературный ФП обратимого типа. Вблизи  $T_c$  при термоцикле наблюдается незначительный гистерезис, что, по-видимому, позволяет говорить о близости данного ФП I рода к непрерывному ФП.

При низких температурах ( $T < 300$  К) смена знака  $dv/dT$  в поликристалле  $\text{CsNO}_3$  происходит при 170 К (охлаждение) и 225 К (нагрев). Последнее значение близко к температуре проявления диэлектрических аномалий в нитрате цезия ( $T = 238$  К [12]). Падающий участок на кривой  $\nu(T)$  и гистерезис при низкотемпературном термоциклировании, зафиксированные в  $\text{CsNO}_3$ , наблюдались в других нитратах щелочных металлов и предположительно имеют стеклокристаллическую природу (замораживание ориентационных движений  $\text{NO}_3^-$ -групп).

#### Список литературы

- [1] Owen W. R., Kennard C. H. L. // Aust. J. Chem. 1971. V. 24. P. 1295—1296.
- [2] Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. Ч. 1. М., 1982. 434 с.
- [3] Strømme K. O. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. N 1. P. 211—218.

- [4] Справочник химика. Т. 2. Изд. 3-е / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1971.
- [5] Беломестных В. Н., Ботаки Ал. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2829—2831; Деп. в ВИНТИ. 1990. № Р-1954/В90.
- [6] Беломестных В. Н. // Деп. в ВИНТИ. 1991. № Р-185/В91.
- [7] Kawashima R., Hirai K. // Phil. Mag. B. 1988. V. 58. N 6. P. 663—669.
- [8] Беломестных В. Н., Ботаки Ал. А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 8. С. 2489—2491; Деп. в ВИНТИ. 1981. № Р-2734/81.
- [9] Беломестных В. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51. № 10. С. 526—529; Деп. в ВИНТИ. 1982. № Р-1387/82.
- [10] Rehwald W. // Adv. Phys. 1973. V. 22. N 6. P. 721—755.
- [11] Карпов С. В., Шулгин А. А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 10. С. 2868—2872.
- [12] Fermor J. H., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. 1972. V. 26. N 7. P. 2645—2654; 1973. V. 27. N 3. P. 915—923.

Томский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию  
18 марта 1991 г.  
В окончательной редакции  
18 сентября 1991 г.

© Физика твердого тела, том 34, № 3, 1992  
Solid State Physics, vol. 34, N 3, 1992

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ С ПОМОЩЬЮ ПРОТЯЖЕННОЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В СПЕКТРАХ ПОЛНОГО ВЫХОДА ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

*Н. П. Бажанова, Ю. А. Стоякова, Е. Б. Осарков, В. В. Кораблев*

Протяженная тонкая структура в рентгеновских спектрах за порогом поглощения с успехом используется для получения информации о параметрах ближнего порядка в аморфных материалах (радиусах первой и второй координационных сфер, числе ближайших соседей в сферах) и рассматривается как уникальный способ контроля свойств аморфных материалов на микроуровне. Однако реализация этого метода связана с использованием источника синхротронного излучения.

Протяженную тонкую структуру в пороговых спектрах получить технически проще, если объект облучать не рентгеновскими лучами (EXAFS), а электронами с изменяющейся энергией  $E_p$ . По характеру отклика твердого тела на электронное возбуждение различают пороговую спектроскопию появления рентгеновского излучения, пороговую спектроскопию упругоотраженных электронов, пороговую спектроскопию полного выхода вторичных электронов.

Экспериментально установлено, что протяженная тонкая структура за порогом поглощения рентгеновского излучения (EXAFS) и в пороговых спектрах упругоотраженных электронов, обработанная по одной и той же методике, дает практически идентичные результаты <sup>[1,2]</sup>. Из перечисленных выше вариантов наиболее просто реализовать пороговую спектроскопию полного выхода вторичных электронов. Поскольку регистрируются все вторичные электроны, то не нужен энергоанализатор, к тому же повышается отношение сигнал/шум на 2—3 порядка. Основной вклад (>80%) в пороговый сигнал при  $E_p > 100$  эВ вносят возбужденные электроны твердого тела с энергией от 0 до 25 эВ и наиболее вероятной энергией  $E_{s,max} = 1 \div 3$  эВ <sup>[3]</sup>.

Цель настоящего исследования — выяснить возможность использования протяженной тонкой структуры в спектрах полного выхода вторичных электронов для получения информации о параметрах ближнего порядка в аморфных пленках.