

На правах рукописи



Соболева Эльвира Гомеровна

**УПРУГИЕ И НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ
ГАЛОГЕНАТОВ НАТРИЯ**

специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул

2010

Работа выполнена в Юргинском технологическом институте
Национального исследовательского Томского политехнического университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Беломестных Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Маркин Виктор Борисович

доктор физико-математических наук, профессор
Сандитов Дамба Сангадиевич

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения
СО РАН

Защита состоится «24» ноября 2010 года в 14.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.004.04 в Алтайском государственном
техническом университете имени И.И. Ползунова по адресу:
656038 г. Барнаул, пр-т Ленина, 46

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского
государственного технического университета имени И.И. Ползунова

Автореферат разослан «22» октября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, кандидат
физико-математических наук



Романенко В.В.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Упругость и неупругость составляют базис физики и механики деформируемых твердых тел. Изучение параметров упругости (упругих постоянных монокристаллов, упругих модулей поликристаллов) и неупругости (внутреннего трения) имеет фундаментальное и прикладное значения. Исторически начала теории упругости были заложены французской школой в 20 – 30-х годах 19 в., главным образом в трудах А. Навье, О. Коши, Д. Пуассона, Г. Ламé, а исследование зависимости между мгновенной деформацией и следующим за ней последствием выполнил в 1830 г. В. Вебер. Систематические экспериментальные исследования упругих свойств твердых тел к концу 19 в. провел немецкий физик В. Фохт. Именно он опубликовал первые сведения по упругим постоянным монокристалла хлората натрия (NaClO_3) в 1893 г. и положил начало более чем вековой загадке относительно истинного знака одной из компонент тензора упругости NaClO_3 : у Фохта оказалось, что $c_{12} < 0$ для этого кристалла при комнатной температуре. Поясним важность данного факта: из $c_{12} < 0$ прямо следует, что хотя бы в одном направлении кристалла NaClO_3 коэффициент Пуассона (коэффициент поперечной деформации) отрицательный и, таким образом, кристалл хлората натрия может быть включен в формирующийся класс материалов с необычным механическим поведением – по современной терминологии «ауксетики» (расширяющиеся / сужающиеся в поперечном направлении при продольном растяжении / сжатии) (R. Lakes, A. Alderson, K. Evans, K. Wojciechowski, С. В. Шилько, Ю. М. Плескачевский, Ал. А. Берлин, И. Л. Светлов, Д. С. Сандитов, С. В. Дмитриев, Токмакова С. П. и др.).

В 1946 г. американский физик W. Mason определил упругие постоянные монокристаллов NaClO_3 , NaBrO_3 и указал на ошибку Фохта в части знака постоянной c_{12} для NaClO_3 . Последующие эксперименты практически всеми возможными методами (S. Bhagavantam, D. Suryanarayn, 1947 г.; R. V. G. Sundara Rao, 1949 г.; F. Iona, 1950 г.; R. Bechmann, 1951 г.; G. N. Ramachandran, W. A. Wooster, 1951 г., R. F. S. Hearmon, 1952 г., S. Haussühl, 1964 г.; R. Viswanathan, 1966 г.; K. R. Srinivasan, E. S. R. Gopal, 1975 г.; Shen Zhi – gong et al., 1988 г.; В. Н. Беломестных, В. Л. Ульянов, 1993 г.) также не подтвердили отрицательного знака у постоянной c_{12} . Правда следует признать, что исследования проводились либо в ограниченном диапазоне температур, либо с большими интервалами (~ 20 К) между экспериментальными точками.

В последние годы заметно возрос интерес к вопросам взаимосвязи акустических и упругих свойств твердых тел с ангармонизмом межатомных (межмолекулярных) колебаний в них. Получены и развиваются новые соотношения между скоростями распространения упругих волн, упругими модулями, коэффициентом Пуассона и параметром Грюнайзена, являющимся мерой ангармонизма межатомных колебаний и нелинейности сил межатомного взаимодействия (К. Л. Леонтьев, Д. С. Сандитов, В. Ю. Бодряков, E. Pineda, В. Н. Беломестных, М. Н. Магомедов и др.). При этом важно расширение

объектов исследования, обладающих усложненными типами химической связи и структурной упорядоченности. К числу таких кристаллов относятся галогенаты натрия с общей формулой NaXO_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), сочетающих ионную и ковалентную связи, а также имеющих анионные подрешетки с разной степенью ориентационного упорядочения пирамидальных групп XO_3^- . Как известно, выявление фундаментальных связей между макроскопическими характеристиками и микроскопическими параметрами материала как системы является важной и еще далеко нерешенной задачей.

Таким образом, изучение упругих и неупругих свойств кристаллов галогенатов натрия относится к одной из актуальных проблем современной физики конденсированного состояния вещества.

Цель работы. Установить закономерности изменения упругих и неупругих свойств кристаллов галогенатов натрия в связи с процессами порядок-беспорядок и ангармонизмом межатомных колебаний в их решетках.

Задачи:

1. Импульсным и резонансным ультразвуковыми методами измерить скорости распространения упругих волн в моно- и поликристаллах галогенатов натрия при стандартных условиях. Определить упругие параметры данных объектов и сопоставить их с аналогичными характеристиками кристаллов галогенидов натрия (NaCl , NaBr , NaI).

2. Исследовать влияние температуры на акустические, упругие и неупругие характеристики NaClO_3 , NaBrO_3 .

3. Провести экспериментальные исследования амплитудно-зависимого внутреннего трения кристалла NaClO_3 и влияния облучения на его акустические и упругие свойства.

4. Изучить акустические и упругие свойства кристаллов смешанной системы (твердых растворов) $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

5. Диагностировать параметр Грюнайзена в хлорате и бромате натрия и их смешанной системе.

Объекты исследования. Галогенаты натрия представляют собой интересную для теории твердого тела группу соединений, одновременно сочетающих два типа химических связей – ионную между узлами кристаллической решетки и ковалентную между атомами, образующими комплексные анионы XO_3^- . Галогенаты натрия имеют сравнительно простую кристаллическую решетку (кубическую в случае NaClO_3 , NaBrO_3 и ромбическую для NaIO_3), что упрощает исследование ряда их свойств и позволяет проводить обсуждение полученных результатов в сравнительном контексте с известными закономерностями, установленными для кристаллов галогенидов натрия (NaCl , NaBr , NaI).

Научная новизна.

Наиболее существенными и новыми результатами являются:

1) экспериментальные данные по акустическим и упругим характеристикам монокристаллов NaClO_3 и NaBrO_3 в области 78...525 К;

2) отрицательные значения коэффициента Пуассона кристалла NaClO_3 в двух направлениях ($\langle 100 \rangle$ и $\langle 110, 001 \rangle$) при температурах 260 К и 520 К;

3) экспериментальные данные по упругим характеристикам монокристаллов твердых растворов $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) при стандартных условиях;

4) пик декремента затухания в кристалле NaClO_3 при амплитудах относительной колебательной деформации $\approx 10^{-7}$ ($T = 400$ К);

5) корреляция упругих аномалий и параметра Грюнайзена в кристалле NaClO_3 на температурной шкале.

Практическая значимость. Составлены подробные справочные таблицы по упругим и акустическим характеристикам кристаллов NaClO_3 , NaBrO_3 , их твердых растворов. Эти сведения будут полезны при практическом использовании данных объектов в качестве пьезо- и пироэлектриков, оптически и акустически активных материалов, в том числе в качестве новых кристаллов для лазеров на основе вынужденного комбинационного рассеяния.

Положения выносимые на защиту:

1. Обнаружены акустические и упругие аномалии в кристаллах NaClO_3 вблизи температур 250 К, 400 К, 520 К и NaBrO_3 в окрестности 450 К и выше 600 К. При этом коэффициенты Пуассона кристалла NaClO_3 в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110, 001 \rangle$ при температурах 260 К и 520 К принимают отрицательные значения. Акустические и упругие аномалии обусловлены процессами порядок-беспорядок в анионных и катионных подрешетках исследованных кристаллов.
2. Внутреннее трение Q^{-1} в кристаллах NaClO_3 и NaBrO_3 при изменении температуры имеет максимумы в указанных в п.1 точках. Амплитудно-зависимое внутреннее трение в хлорате натрия содержит пик при малых амплитудах относительной колебательной деформации ($\approx 10^{-7}$).
3. Упругие свойства смешанных кристаллов (твердых растворов) галогенатов натрия $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) в зависимости от состава демонстрируют неаддитивность (для постоянной жесткости c_{11}). Максимальное отклонение Δc_{11} приходится на эквимольный состав твердого раствора. Зависимость отклонения относительной величины $\Delta c_{11}/c_{11}$ от состава смешанной системы согласуется с теорией множественного рассеяния. Влияние замещения $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ на упругие свойства кристаллов твердых растворов галогенатов натрия ($\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$) менее значительно, чем в кристаллах галогенидов натрия ($\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$).
4. Ангармонизм межатомных колебаний в монокристаллах NaClO_3 и NaBrO_3 совпадает с установленным нами неравенством для составляющих параметра Грюнайзена кубических кристаллов с фактором упругой анизотропии $A < 1$, а именно: $\gamma_{\langle 100 \rangle} > \gamma_{\langle 110 \rangle} > \gamma_{\langle 111 \rangle} > \gamma_{\langle 210 \rangle}$.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались и докладывались на III, V, VI, VII, VIII Всероссийских научно-практических конференциях с международным участием ЮТИ ТПУ (г. Юрга,

2005, 2007, 2008, 2009, 2010 гг.); X международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (г. Кемерово, 2007 г.); XIII, XIV, XV, XVI Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Современная техника и технологии» (г. Томск, 2007, 2008, 2009, 2010 гг.); XX и XXII сессиях Российского акустического общества (г. Москва, 2008, 2010 гг.); XIV и XVI Всероссийских научных конференциях студентов-физиков и молодых ученых (г. Уфа, 2008 г., г. Волгоград, 2010 г.); VI Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (г. Томск, 2008 г.); V, VI Международных научных школах - конференциях «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (г. Барнаул, 2007, 2009 гг.); X Международной школе - семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (г. Барнаул, 2008 г.); II научно - практической конференции с международным участием «Наноматериалы и технологии» (г. Улан – Удэ, 2009 г.), 12-м Международном междисциплинарном симпозиуме «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» (г. Ростов-на-Дону - п. Лоо, 2009 г.); I Международном, междисциплинарном симпозиуме «Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоактивных материалов» (г. Ростов-на-Дону – г. Пятигорск, 2009 г.), 5th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS10 (Gdansk, Sobieszewo, Poland, 2010 г.).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 36 печатных работ, из них одна монография, 9 статей (две в журналах из перечня ВАК РФ), 26 докладов и тезисов докладов на конференциях.

Личный вклад соискателя заключается в написании литературного обзора по тематике диссертации, в совместной с научным руководителем постановке задачи диссертации, проведении экспериментов, обработке полученных результатов, формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей по теме диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, *четырех* глав, заключения, приложения, библиографического списка используемой литературы из 118 наименований. Работа содержит 130 страниц машинописного текста, 69 рисунков, 25 таблиц.

Выполненные исследования частично поддержаны грантами и премиями:

- индивидуальный тревел-грант для молодых студентов (аспирантов) фонда им. М. Прохорова «Академическая мобильность»;
- гранты РФФИ «Мобильность молодых ученых» № 09-02-16033 моб_з_рос, №10-02-16007-моб_з_рос, №10-02-09281моб_з;
- индивидуальный грант молодого ученого ТПУ 2010 г.
- Лауреат премии 2010 г. Томской области в сфере образования, науки, здравоохранения и культуры».

Основное содержание работы

Во введении показана актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, представлены положения, выносимые на защиту, новизна и практическая ценность.

В первой главе приводятся некоторые общие физические и физико-химические свойства (теплофизические, термоаналитические, термодинамические, электрические, диэлектрические, оптические, спектроскопические, акустические и упругие) галогенатов и галогенидов натрия. Эта глава носит обзорный характер и позволяет составить представление о свойствах данных соединений как в совокупности, так и в сопоставлении.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных установок, объектов исследования, методик измерения скоростей звука и внутреннего трения. Приводятся соотношения физической акустики, связывающие скорости и затухание упругих волн с модулями упругости моно- и поликристаллов, а также с величинами внутреннего трения в твердых телах.

Скорости распространения упругих волн (продольных в «неограниченной» среде v_L , продольных в стержне v_ℓ , поперечных v_t) измеряли импульсным ультразвуковым методом на частоте 1,67 МГц (установка УЗИСТТ) и методом составного вибратора (резонансная методика, частота $\sim 10^5$ Гц) с погрешностью не хуже 0,1% для скорости звука $\Delta v/v$ и 10% для внутреннего трения $\Delta Q^{-1}/Q^{-1}$.

Главы 3 и 4 содержат оригинальные результаты и их обсуждение.

В главе 3 помещены экспериментальные значения акустических и упругих характеристик для моно- и поликристаллов галогенатов натрия, их смешанных систем при стандартных условиях ($T = 298,15$ К, $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па). Приводятся величины скоростей распространения упругих волн в особых направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ монокристаллов, постоянных жесткости c_{ij} , постоянных податливости s_{ij} , упругих модулей монокристаллов и поликристаллов исследованных галогенатов натрия, параметры Грюнайзена.

В табл. 1 представлены измеренные значения постоянных жесткости c_{11} , c_{12} , c_{44} и расчетные фактор упругой анизотропии $A = 2c_{44} / (c_{11} - c_{12})$ и соотношение Коши $\Delta = c_{12} / c_{44}$ монокристаллов NaClO_3 и NaBrO_3 в сравнении из литературных источников (вся совокупность сведений и ссылки на источники приведены в диссертации).

Как видно из табл. 1, наши экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами других авторов, кроме значений c_{ij} NaClO_3 , полученных Фохтом.

Таблица 1

Постоянные жесткости c_{ij} , фактор упругой анизотропии A и соотношение Коши Δ монокристаллов хлората и бромата натрия (стандартные условия, ссылки в диссертации)

№	NaClO ₃					NaBrO ₃				
	c_{11}	c_{12}	c_{44}	A	Δ	c_{11}	c_{12}	c_{44}	A	Δ
1	63,30	-21,40	12,18	0,288	-1,76					
2	48,90	13,80	11,70	0,66	1,18	61,60	23,60	15,40	0,81	1,53
3	49,20	14,50	11,90	0,69	1,22	54,50	19,10	15,00	0,85	1,27
4	49,90	14,10	11,70	0,65	1,21	57,30	17,70	15,20	0,77	1,16
5	57,00	21,00	12,00	0,67	1,75	57,80	20,10	15,40	0,82	1,31
6	50,01	15,49	11,56	0,67	1,34	54,78	16,28	15,05	0,78	1,08
7	49,90	14,50	11,30	0,64	1,28	56,48	20,38	15,47	0,86	1,32
8	48,97	13,89	11,74	0,67	1,18	55,78	17,05	15,10	0,78	1,13
9	50,70	15,50	11,90	0,68	1,30	61,60	23,10	15,30	0,80	1,51
10	48,50	13,80	11,70	0,67	1,18	52,80	16,90	15,00	0,84	1,13
11*	49,38	14,35	11,76	0,67	1,22	55,75	17,44	15,11	0,79	1,15

Примечание: * результаты автора. c_{ij} в ГПа

В табл. 2 сравниваются скорости звука, модули упругости (модуль всестороннего сжатия B , модуль Юнга E , модуль сдвига G), сжимаемость χ и коэффициент Пуассона σ галогенатов и галогенидов натрия. Из приведенных сведений следует одна особенность – при переходе $\text{NaClO}_3 \rightarrow \text{NaBrO}_3$ не наблюдается ожидаемого уменьшения упругих модулей, как, например, в ряду $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaBr} \rightarrow \text{NaI}$.

Таблица 2

Акустические и упругие свойства поликристаллов галогенатов и галогенидов натрия

Вещество	v_L	v_t	v_t	B	E	G	χ	σ
	10^3 м/с			ГПа			пПа^{-1}	
NaClO ₃	3,99	3,72	2,37	21,03	34,41	14,02	47,55	0,227
NaBrO ₃	3,88	3,49	2,19	28,92	40,68	16,06	34,62	0,270
NaIO ₃	3,27	2,94	1,85	26,98	38,03	15,06	37,13	0,263
NaCl	4,53	4,14	2,62	24,56	37,02	14,87	40,72	0,245
NaBr	3,28	2,99	1,89	19,18	28,65	11,47	52,14	0,249
NaI	2,73	2,42	1,51	16,27	21,51	8,37	61,46	0,285

Сглаженные значения плотности, скоростей распространения упругих волн в трех кристаллографических направлениях, постоянные жесткости c_{11} , c_{12} , c_{44} монокристаллов твердых растворов $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ приведены в табл. 3. Здесь же указаны фактор упругой анизотропии и соотношение Коши.

Плотность, скорости звука, постоянные жесткости, фактор упругой анизотропии и соотношение Коши монокристаллов твердых растворов $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$

x	ρ	направление распространения						c_{11}	c_{12}	c_{44}	A	Δ
		<100>		<110>		<111>						
	10^3 кг/м ³	v_L	v_t	v_L	v_t	v_L	v_t	ГПа				
		10^3 м/с										
1,0	2,49	4,45	2,18	4,19	2,65	4,10	2,50	49,4	14,4	11,8	0,674	1,22
0,8	2,66	4,34	2,16	4,11	2,58	4,03	2,45	50,2	14,9	12,4	0,703	1,20
0,6	2,83	4,25	2,15	4,05	2,50	3,98	2,40	51,1	15,5	13,1	0,736	1,18
0,4	3,00	4,18	2,14	4,00	2,45	3,94	2,36	52,4	16,2	13,8	0,762	1,17
0,2	3,17	4,14	2,13	3,97	2,42	3,91	2,34	54,2	16,8	14,4	0,770	1,17
0,0	3,34	4,09	2,13	3,93	2,40	3,88	2,31	55,8	17,4	15,1	0,786	1,15

Как видим, в смешанных кристаллах хлората и бромата натрия $v_{L(100)} > v_{L(110)} > v_{L(111)}$, $v_{t(100)} < v_{t(111)} < v_{t(110)}$, что при $A < 1$ характерно для трехкомпонентных твердых растворов бинарных соединений со структурой решетки типа NaCl. Для исследованных монокристаллов твердых растворов имеют место такие же соотношения между модулями Юнга и сдвига в кристаллографических направлениях <100>, <110>, <111>, как и для чистых компонентов, а именно: $E_{[100]} > E_{[110]} > E_{[111]}$ и $G_{[100]} < G_{[111]} < G_{[110]}$. Постоянная жесткости c_{11} и модуль Юнга $E_{[100]}$ с изменением состава твердого раствора меняются по кривым с незначительной неаддитивностью, тогда как $c_{12}(x)$, $c_{44}(x)$, $G_{100}(x)$ – линейны. Величина наибольшего отклонения c_{11} и E_{100} от их

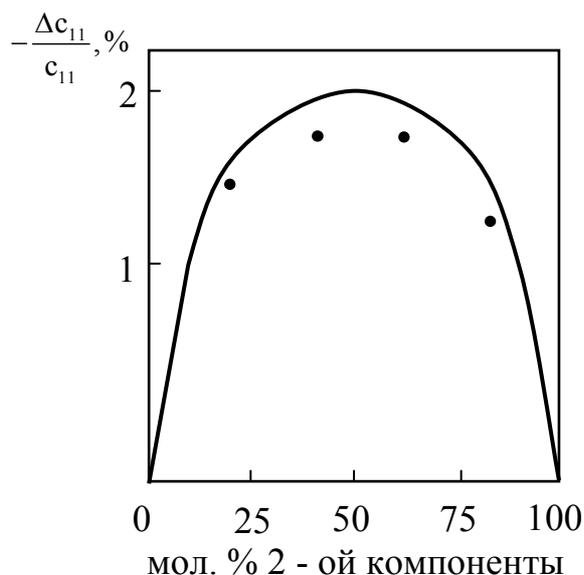


Рис. 1. Отклонение постоянной c_{11} от аддитивного значения в зависимости от состава твердого раствора $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$

аддитивного значения приходится приблизительно на эквимольный состав твердого раствора, что свидетельствует об ослаблении прочности межионной связи в решетке твердого раствора по сравнению с решетками чистых компонентов.

На рис. 1 представлены экспериментальные (точки) и теоретические (кривая) отклонения постоянной упругости c_{11} монокристаллов твердых растворов системы $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ от ее аддитивных значений. Между теорией множественного рассеяния (Middya T.R., Roy D., Basu N., Phys. status solidi. B, 1998)

и экспериментом наблюдается вполне приемлемое согласие.

Таким образом, акустические и упругие свойства смешанных кристаллов многокомпонентной системы $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ с ионно-ковалентной химической связью в зависимости от состава сохраняют закономерности, установленные ранее для кристаллов твердых растворов галогенидов щелочных металлов с фактором упругой анизотропии $A < 1$ и структурой решетки типа NaCl . Теория множественного рассеяния, развитая для кристаллов твердых растворов с чисто ионной связью, применима и для кристаллов твердых растворов соединений со смешанной химической связью.

При расчете составляющих параметра Грюнайзена через скорости звука выяснилось, что в галогенатах и галогенидах натрия наблюдается один и тот же вид неравенства между соответствующими составляющими. В связи с отсутствием подобных сопоставлений в литературе, был расширен перечень веществ и установлено, что этот факт обязан тому обстоятельству, что как в тех, так и в других фактор упругой анизотропии $A < 1$. В веществах с $A > 1$ соотношения между составляющими параметра Грюнайзена имеют другой вид.

Таблица 4

Скорости звука по особым направлениям в кубических монокристаллах (м/с)

Вещество	Направление распространения					
	[100]		[110]		[111]	
	v_L	v_t	v_L	v_{t2}	v_L	v_t
BN	15350	11744	16824	9514	17287	10311
C (алмаз)	17504	12804	18301	11636	18560	12038
SrTiO ₃	7849	4912	8059	4558	8120	4679
Fe ₃ O ₄	7260	4330	7438	4015	7497	4122
ZnS (сфалерит)	4947	2889	5339	2075	5464	2377
Pb(NO ₃) ₂	3211	1739	3425	1265	3494	1440
CaO	8193	4890	6544	4930	8161	4917
TiC	10315	6058	9991	6577	9881	6408
UO ₂	6042	2434	5456	3538	5246	3227
NaCl	4727	2429	4480	2859	4395	2723
NaClO ₃	4454	2177	4189	2651	4097	2503
NaBr	3517	1762	3324	2103	3257	1996
NaI	2867	1419	2713	1695	2659	1608
NaBrO ₃	4087	2126	3934	2398	3882	2311
NaCN	3997	507	3611	1787	3473	1489

Фактор упругой анизотропии, соотношение Коши и составляющие параметра Грюнайзена в кубических монокристаллах

Вещество	A	Δ	$\gamma_{[100]}$	$\gamma_{[110]}$	$\gamma_{2[110]}$	$\gamma_{[111]}$
BN	1,524	2,526	0,455	0,798	1,574	1,382
C (алмаз)	1,211	4,606	0,623	0,790	1,147	1,073
SrTiO ₃	1,161	1,204	1,206	1,303	1,574	1,507
Fe ₃ O ₄	1,162	0,915	1,382	1,470	1,739	1,674
ZnS (сфалерит)	1,934	0,526	1,459	1,730	2,760	2,441
Pb(NO ₃) ₂	1,890	0,425	1,727	1,949	2,892	2,598
CaO	0,984	1,292	1,380	0,543	0,513	1,345
TiC	0,428	1,846	1,438	1,322	1,018	1,074
UO ₂	0,468	0,530	2,662	2,365	1,074	1,269
NaCl	0,731	0,985	1,908	1,723	1,133	1,243
NaClO ₃	0,674	0,819	2,075	1,870	1,164	1,294
NaBr	0,673	0,925	1,993	1,802	1,165	1,283
NaI	0,748	1,026	2,034	1,848	1,212	1,332
NaBrO ₃	0,786	0,868	1,866	1,735	1,303	1,389
NaCN	0,076	0,027	4,266	4,216	2,034	2,484

Результаты табл. 4 и 5 позволяют сделать следующее заключение. В кубических кристаллах реализуются два вида неравенств между составляющими параметра Грюнайзена в зависимости от фактора упругой анизотропии: при $A > 1$ $\gamma_{[100]} < \gamma_{[110]} < \gamma_{[111]} < \gamma_{2[110]}$ и $\gamma_{2[110]} < \gamma_{[111]} < \gamma_{[110]} < \gamma_{[100]}$ при $A < 1$.

В развитие установленного ранее соотношения между параметром Грюнайзена γ и коэффициентом Пуассона σ (Леонтьев К.Л., Металлофизика, 1983; Беломестных В.Н., Теслева Е.П., ЖТФ, 2004)

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \sigma}{2 - 3\sigma} \right) \quad (1)$$

интересно рассмотреть его модификацию для отношения модулей B/G с учетом известного из теории упругости равенства

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3} \left(\frac{1 + \sigma}{1 - 2\sigma} \right). \quad (2)$$

При подстановке в (2) $\sigma = f(\gamma)$ из (1) получается однозначная взаимосвязь отношения модулей и параметра Грюнайзена

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3} \left(\frac{10\gamma}{9 - 2\gamma} \right). \quad (3)$$

Вид этой зависимости в сочетании с экспериментальными данными представлены на рис. 2, из которой видно, что галогенаты натрия, как, впрочем,

и галогениды, находятся у границы перехода «хрупкий – пластичный» ($B/G = 1,75$).

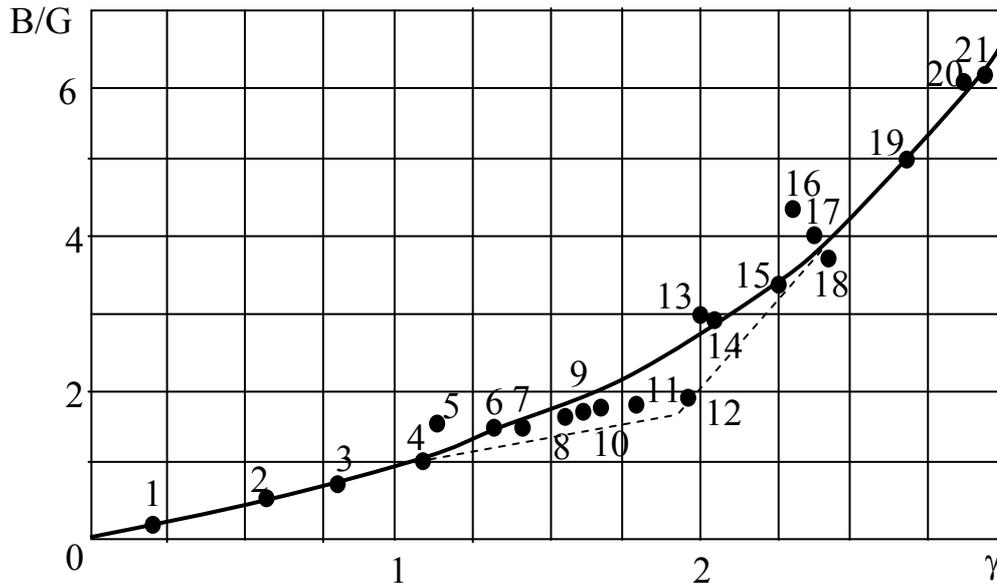


Рис. 2. Отношение упругих модулей как функция параметра Грюнаизена (кривая - зависимость (3), точки - экспериментальные данные)

1 - $\text{Sm}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{S}$, 2 - $\text{Cd}_{0,40}\text{As}_{0,60}$, 3 - Be, 4 - $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 5 - NaClO_3 , 6 - U, 7 - Ge, 8 - NaBr, 9 - NaCl, 10 - NaBrO_3 , 11 - NH_4ClO_4 , 12 - NaI, 13 - Al, 14 - Cu, 15 - PbN_6 , 16 - AgBr, 17 - Pd, 18 - AgN_3 , 19 - Pb, 20 - Au, 21 - SrSO_4 (ссылки в диссертации)

В четвертой главе приводятся акустические, упругие, неупругие и ангармонические свойства кристаллов галогенатов натрия в зависимости от внешних воздействий (температуры, деформации, облучения).

Экспериментальные результаты по $\nu_{[100]}(T)$, $\nu_{[110]}(T)$, $\nu_{[111]}(T)$ и $Q^{-1}(T)$ для кристаллов NaClO_3 и NaBrO_3 представлены на рис. 3 и 4. Отметим сразу сложный температурный спектр как акустических (ν), так и неупругих (Q^{-1}) характеристик кристаллов галогенатов натрия по сравнению, допустим, с аналогичными зависимостями для кристаллов галогенидов натрия (NaCl , NaBr). Для последних $\nu(T)$ и $Q^{-1}(T)$ представляют монотонные линейные функции (скорости упругих волн с увеличением температуры падают, а Q^{-1} растет). Нелинейность $\nu(T)$ и $Q^{-1}(T)$ для кристалла NaClO_3 в целом более развита, чем для кристалла NaBrO_3 .

Как видно из представленных на рис. 3, 4 данных, общим для двух кристаллов (хлората и бромата натрия) является появление существенной нелинейности $\nu(T)$ и $Q^{-1}(T)$ при $T > 400$ К, значительно усиливающейся с приближением к температурам плавления кристаллов. Впервые на более быстрое изменение с температурой постоянных гибкости (податливости) s_{ij} кристаллов галогенатов натрия при приближении к их точкам плавления указывал Мэзон. Температура $T = 400$ К, на которую приходится начало нелинейной зависимости $\nu(T)$ и высокотемпературные максимумы (пики)

внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ является для NaClO_3 и NaBrO_3 критической: отсюда при нагревании кристаллов начинаются аномальные изменения температурных коэффициентов линейного расширения α , постоянных электромеханической связи d_{14} , низкочастотных (статических) диэлектрических проницаемостей ϵ_0 , электрических проводимостей σ .

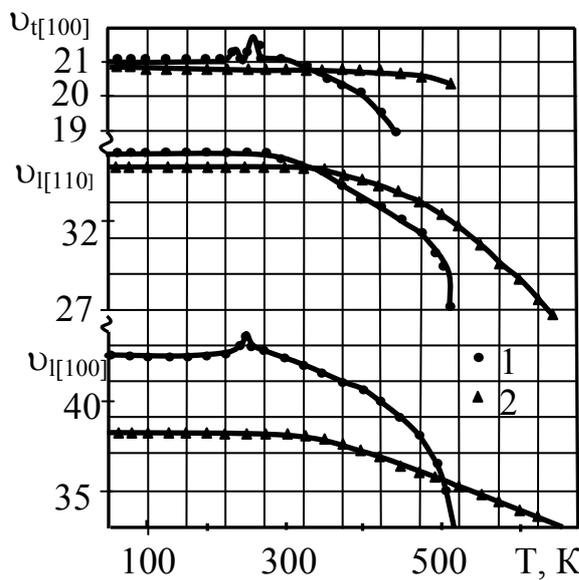


Рис. 3. Температурные изменения скорости продольных v_l и поперечных v_t упругих волн в кристаллах хлората (1) и бромата (2) натрия (образец в виде «стержня»); значения скоростей даны в 10^2 м/с

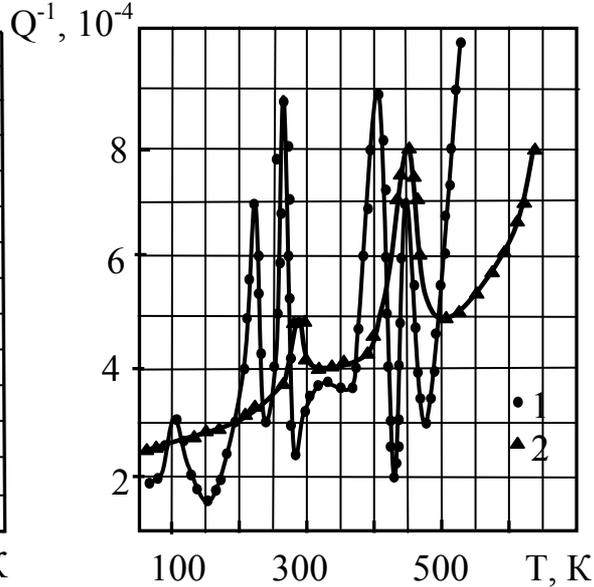


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения кристаллов хлората (1) и бромата (2) натрия

В связи с обсуждением природы пика Q^{-1} в галогенатах натрия вблизи 400 К укажем, что аналогичный пик наблюдается на этих же частотах в родственном данным объектам нитрате натрия. Пик Q^{-1} в NaNO_3 связывается с упругой релаксацией в решетке этого кристалла из-за «прыжков» ионов натрия по междуузельным позициям. Подобный беспорядок в катионной подрешетке галогенатов натрия также приводит к аномалии акустического спектра вблизи $T = 400 \text{ К}$. Второй высокотемпературный пик Q^{-1} и более сильная нелинейность $\nu(T)$ в спектре NaClO_3 указывают еще на один релаксационный процесс в решетке хлората натрия. Такой процесс может быть связан с разупорядоченностью анионной подрешетки. Действительно, как показывают исследования электропроводности хлората натрия, вблизи $T = 500 \text{ К}$ происходит смена механизма проводимости с понижением энергии активации, а с приближением к температуре $T_{\text{пл}}$ кристалл сильно ионизируется (ионы хлората, по представлениям Мэсона, отделяются от ионов натрия). Так как точка Кюри в NaClO_3 принимается выше температуры плавления ($T_c = 593 \text{ К}$), то такую спонтанную поляризацию могут вызывать лишь диполи, возникающие за счет вращения группы ClO_3 . Существует и иной подход к объяснению высокотемпературных аномалий в решетке NaClO_3 , связанный с

возможностью реализации процесса порядок - беспорядок в молекулярной конфигурации хлоратной группы.

Учитывая вид и величину аномальных изменений акустических параметров монокристаллов NaClO_3 и NaBrO_3 в интервале 235 - 275 К, а также то, что по литературным данным симметрия решеток галогенатов натрия в низкотемпературной области ($T < 300$ К) не понижается, можно предположить реориентационную по анионам природу данной части спектра. На нестабильность решеток галогенатов натрия в обсуждаемом интервале температур указывают пики внутреннего трения Q^{-1} , ступеньки на кривых $\nu(T)$ в случае NaClO_3 и излом на кривых $\nu(T)$ в случае NaBrO_3 . В упрощенном варианте представленную ситуацию по $\nu(T)$ и $Q^{-1}(T)$ в низкотемпературном диапазоне для исследуемых кристаллов мы интерпретируем как мягкий переход от частично разупорядоченной кубической решетки в части ориентаций квазимолекулярных групп ClO_3 и BrO_3 к упорядоченной опять же кубической решетке с понижением температуры кристаллов.

Таким образом, нами впервые обнаружены акустические и упругие аномалии в кристаллах NaClO_3 вблизи температур 250 К, 400 К, 520 К и NaBrO_3 в окрестности 450 К и выше 600 К. Внутреннее трение Q^{-1} в кристаллах NaClO_3 и NaBrO_3 при изменении температуры имеет такие же максимумы в указанных точках.

Измеренные скорости распространения упругих волн использовались для определения компонент тензора постоянных жесткости c_{ij} (постоянных податливости s_{ij}) кристаллов NaClO_3 и NaBrO_3 в исследованном интервале температур. На рис. 5 и 6 представлены графики изменений постоянных c_{11} , c_{12} , c_{44} кристаллов NaClO_3 и NaBrO_3 от температуры. $c_{44}(T)$ – линейная функция для обоих кристаллов, а $c_{11}(T)$ и $c_{12}(T)$ хлората натрия имеют четкие аномалии при 240 К, 260 К и вблизи температуры плавления. При этом c_{12} NaClO_3 становится отрицательной.

Коэффициенты Пуассона в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ монокристалла, а также поликристалла хлората натрия представлены на рис. 7. В области низких температур на фоне слабого монотонного изменения этой упругой характеристики видны минимумы при $T = 240$ К и $T = 260$ К. Наиболее развита последняя аномалия, приводящая к отрицательному значению коэффициента Пуассона монокристалла NaClO_3 II в направлении $\langle 100 \rangle$ и при одной из двух поперечных деформаций, перпендикулярных направлению продольной деформации $\langle 110 \rangle$. В нашем эксперименте $\sigma_{\langle 100 \rangle}$ при стандартных условиях положителен. Различие в положении отрицательного коэффициента Пуассона NaClO_3 на температурной шкале у Фохта и в данном случае может быть обусловлено методикой эксперимента: изотермические условия ранее и адиабатические сейчас. Вблизи $T_{\text{пл}}$ кристалла хлората натрия коэффициенты Пуассона ведут себя также существенно неадекватно. Такое поведение было бы объяснимо, если бы NaClO_3 II до перехода в расплав превращался в NaClO_3 I. Однако при нагревании кристалла по литературным данным такой переход отсутствует.

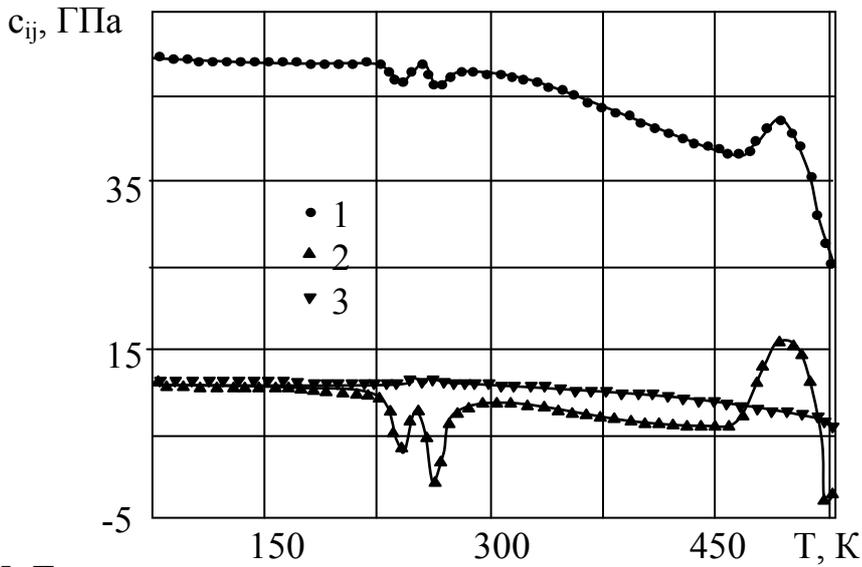


Рис. 5. Температурная зависимость постоянных жесткости NaClO_3 :

1 - c_{11} , 2 - c_{12} , 3 - c_{44}

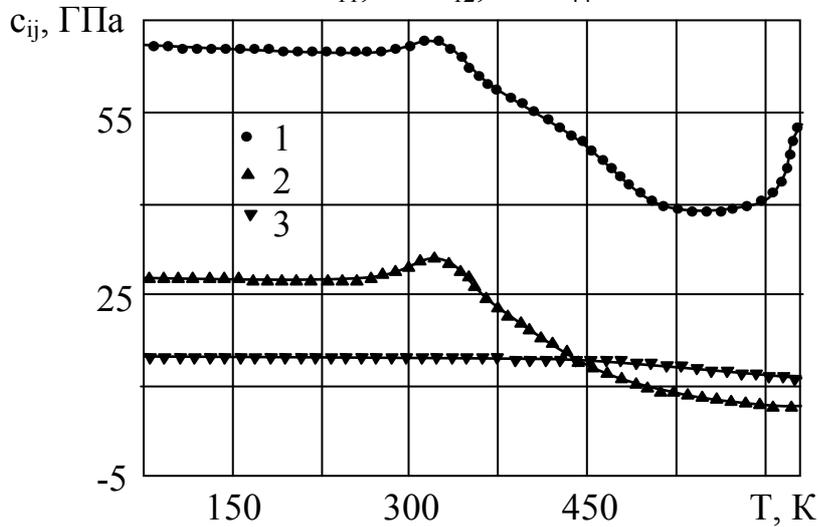


Рис. 6. Температурная зависимость постоянных жесткости NaBrO_3 :

1 - c_{11} , 2 - c_{12} , 3 - c_{44}

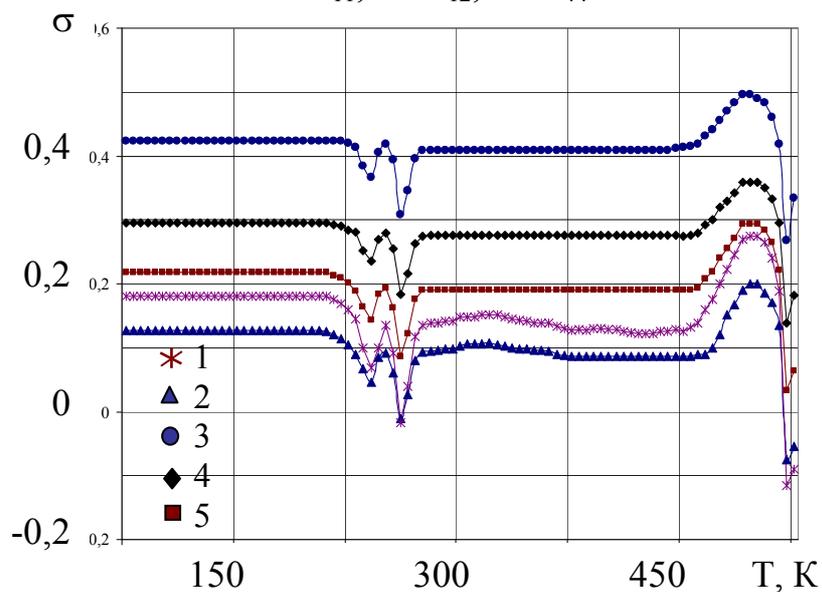


Рис. 7. Температурная зависимость коэффициентов Пуассона кристалла NaClO_3 : 1 - $\sigma_{\langle 100 \rangle}$, 2 - $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$, 3 - $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$, 4 - $\sigma_{\langle 111 \rangle}$, 5 - $\tilde{\sigma}$ (поликристалл)

Амплитудно - зависимое внутреннее трение (АЗВТ) кристалла NaClO_3 при трех температурах (300, 400 и 500 К) демонстрирует рис. 8. Резкий рост и падающий участок декремента затухания δ в узком интервале значений ε ($\approx 10^{-7}$) характерен для образцов хлората при всех используемых в эксперименте температурах. В то же время кривая $\delta = f(\varepsilon)$ для контрольного образца - хлорида натрия - не содержит данной сингулярности. Величина обнаруженного эффекта в монокристаллах NaClO_3 зависит от температуры образцов: она максимальна при $T = 400$ К (одной из двух особых точек на температурной шкале для акустических и упругих свойств данного вещества в высокотемпературной области). Особенностью же кривой $\delta = f(\varepsilon)$ для другой особой точки хлората натрия ($T = 500$ К, зависимость 3) является то, что она вообще не содержит участка, соответствующего амплитудно - независимому внутреннему трению. При этом в интервале значений $\varepsilon = 5 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-5}$ внутреннее трение образцов NaClO_3 , как и NaCl , не зависит от амплитуды деформации (за исключением зависимости 3, снятой при температуре, близкой к температуре плавления хлората натрия, $T_{\text{пл}} = 534$ К). Сверхпластические свойства NaClO_3 , при $\varepsilon \sim 10^{-7}$ в отличие от NaCl позволяют из общих представлений говорить, вероятно, о двух типах стопоров дислокаций в ионно - молекулярном хлорате по отношению к типично ионному хлориду. Поскольку один тип стопоров дислокаций присущ только NaClO_3 , возможно, он связан с отсутствующими в NaCl молекулярными группами ClO_3 . Движение таких дислокаций начинается с весьма малых уровней динамических деформаций, что и приводит, предположительно, к неупругому рассеянию колебательной энергии.

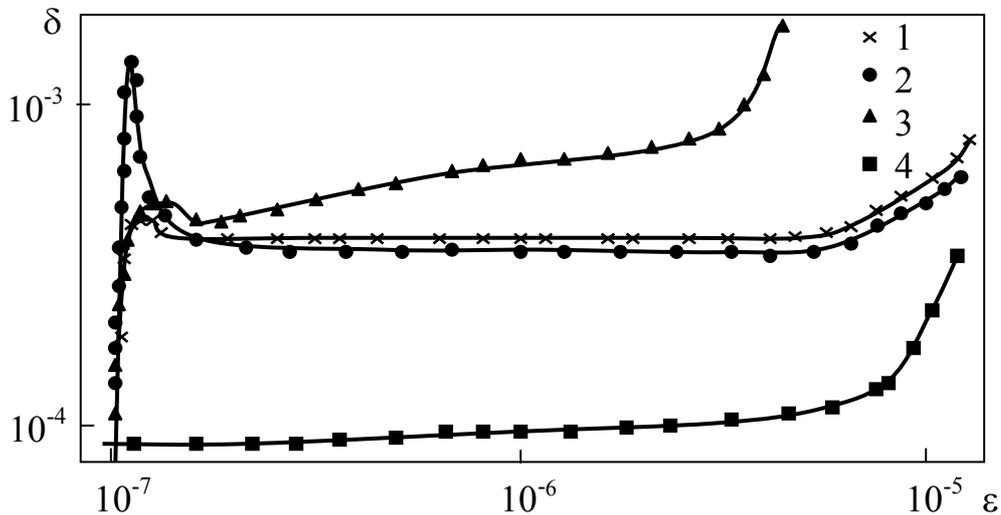


Рис. 8. Амплитудная зависимость внутреннего трения кристаллов NaClO_3 (1, 2, 3) и NaCl (4). 1, 4 – 300 К, 2 – 400 К, 3 – 500 К

Таким образом, амплитудно-зависимое внутреннее трение в хлорате натрия содержит пик при малых амплитудах колебательной деформации ($\approx 10^{-7}$) для $T = 400$ К.

Прежде, чем определить поведение параметра Грюнайзена при превращениях типа порядок-беспорядок в хлорате и бромате натрия, были

проведены дополнительные исследования по выяснению закономерностей поведения параметра Грюнайзена при полиморфных превращениях. Рис. 9 демонстрирует температурные изменения составляющих параметра Грюнайзена для NaCN. Было установлено, что при полиморфном превращении в цианиде натрия составляющие параметра Грюнайзена могут достигать предельного значения $\gamma_{\max} \approx 4,5$ вблизи T_c . Для NaClO₃ зависимости γ_{hkl} от температуры менее интенсивны и соответствуют виду для изоморфных фазовых переходов (рис. 10).

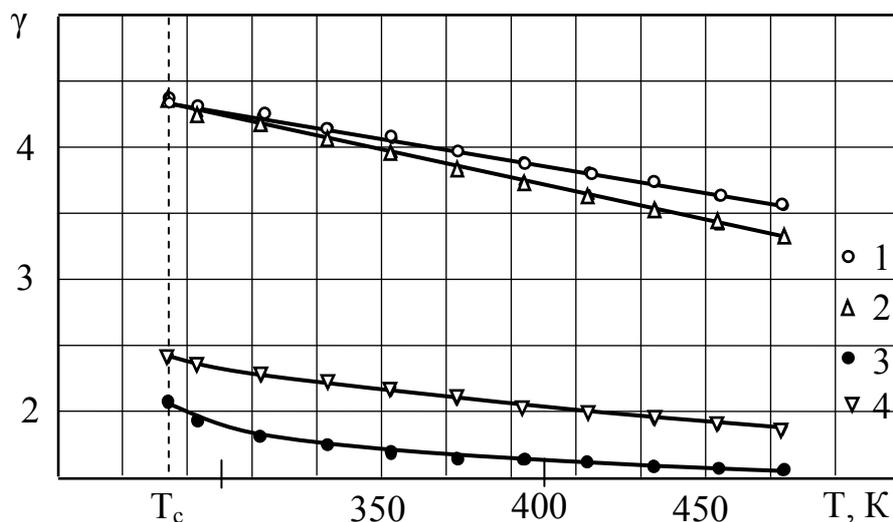


Рис. 9. Температурные изменения составляющих параметра Грюнайзена в различных кристаллографических направлениях в кристалле NaCN I:

1 - $\gamma_{[100]}$, 2 - $\gamma_{1[110]}$, 3 - $\gamma_{2[110]}$, 4 - $\gamma_{[111]}$

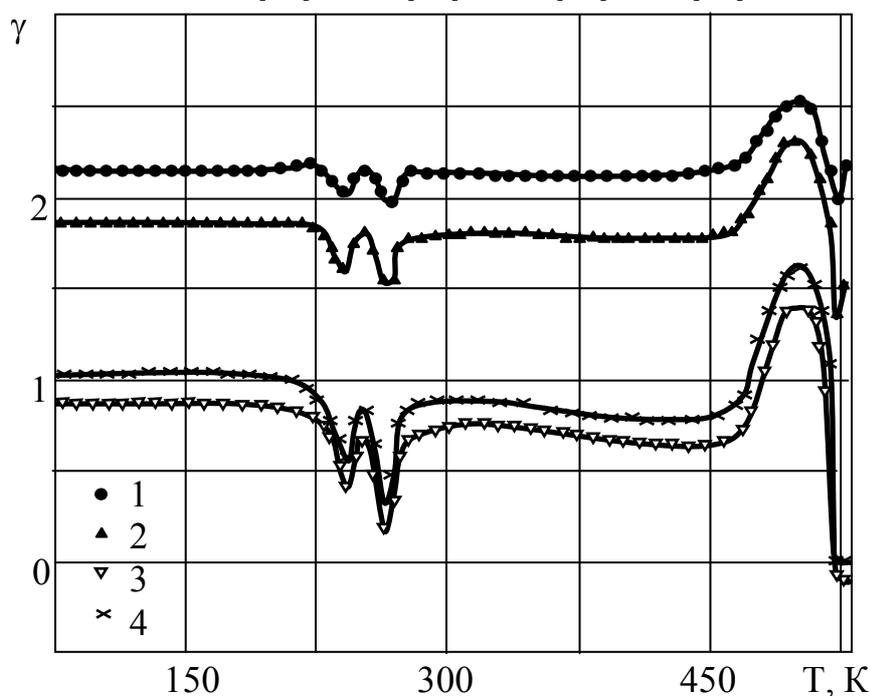


Рис. 10. Температурные изменения составляющих параметра Грюнайзена в различных кристаллографических направлениях в кристалле NaClO₃:

1 - $\gamma_{[100]}$, 2 - $\gamma_{1[110]}$, 3 - $\gamma_{2[110]}$, 4 - $\gamma_{[111]}$

В облученных γ - квантами образцах NaClO_3 измерялась только скорость продольных волн в направлении $\langle 100 \rangle v_{\ell_0[100]}^*$, поскольку именно в этом направлении обнаружены наиболее существенная упругая нелинейность и акустическая аномалия. На рис. 11 показаны относительные изменения модуля Юнга облученных образцов $E_{[100]}^*$ по отношению к этому же модулю необлученных образцов $E_{[100]}$. Влияние малых доз облучения на дефект модуля Юнга кристалла NaClO_3 того же порядка, что и в NaCl .

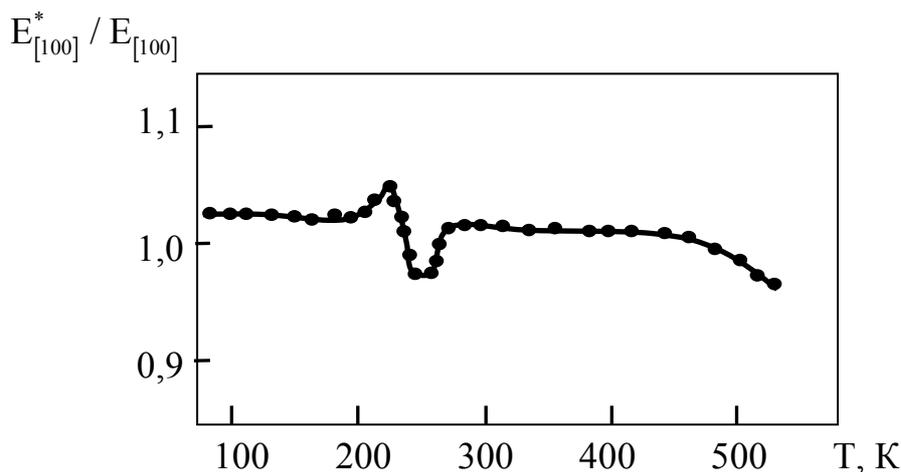


Рис. 11. Температурная зависимость относительного изменения модуля Юнга облученного γ - квантами кристалла NaClO_3

Основные результаты и выводы

1. Представлены и проанализированы акустические и упругие свойства поликристаллов NaXO_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при стандартных условиях.
2. Детально исследованы температурные изменения упругих параметров (постоянных жесткости и податливости, модулей Юнга, сдвига и всестороннего сжатия, коэффициентов Пуассона) и неупругих (внутреннего трения) монокристаллов NaClO_3 и NaBrO_3 в интервале (78 – 525) К. Анизотропия упругих модулей в кристаллах с решеткой типа NaClO_3 аналогична их анизотропии в кристаллах с решеткой типа NaCl .
3. Обнаружено необычное (ауксетическое) механическое поведение в кристаллах хлората натрия при температурах 260 К ($\sigma_{\langle 100 \rangle} = -0,020$, $\sigma_{\langle 110,001 \rangle} = -0,010$) и 520 К ($\sigma_{\langle 100 \rangle} = -0,114$, $\sigma_{\langle 110,001 \rangle} = -0,070$). Такая механика кристалла NaClO_3 обусловлена процессами порядок-беспорядок в его решетке.
4. Изучены упругие свойства смешанных монокристаллов (твердых растворов) системы $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Установлена неаддитивность (для постоянной жесткости c_{11}) в зависимости от состава твердого раствора.
5. Зарегистрировано резкое возрастание декремента затухания в монокристалле NaClO_3 при малых амплитудах (вблизи 10^{-7}) относительной деформации. Наиболее развит данный эффект при $T = 400$ К.

6. Установлено, что между составляющими параметра Грюнайзена кристаллов галогенатов натрия наблюдается неравенство в соответствии с фактором упругой анизотропии $A < 1$.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах

1. Акустические, упругие и неупругие свойства кристаллов галогенатов натрия: монография / В.Н. Беломестных, **Э. Г. Соболева** – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. 276 с.
2. Беломестных В.Н., **Соболева Э.Г.** Общие свойства галогенатов натрия. Обзор. Часть I // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Т.6. №1. 2009. С. 112-121.
3. Беломестных В.Н., **Соболева Э.Г.** Общие свойства галогенатов натрия. Обзор. Часть II // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Т.6. №2. 2009. С. 34-43.
4. Беломестных В.Н., **Соболева Э.Г.** Акустические и упругие свойства кристаллов галогенатов натрия. Часть III // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Т.6. №4. 2009. С. 5-16.
5. Беломестных В. Н., Теслева Е. П., **Соболева Э. Г.** Максимальный параметр Грюнайзена при полиморфных превращениях в кристаллах // ПЖТФ. 2008. Том 34. Вып. 20. С. 15 – 19.
6. Беломестных В. Н., **Соболева Э. Г.**, Теслева Е. П. Детализированная термоакустика кристаллов галогенатов натрия // XX сессия Российского акустического общества «Физическая акустика. Нелинейная акустика. Распространение и дифракция волн». Геоакустика». Т. 1. М.: ГЕОС, 2008. С. 55 – 59.
7. Беломестных В. Н., Теслева Е. П., **Соболева Э. Г.** Акустическая диагностика ангармонизма в кристаллах // XX сессия Российского акустического общества «Физическая акустика. Нелинейная акустика. Распространение и дифракция волн. Геоакустика». Т. 1. М.: ГЕОС, 2008. С. 127 – 130.
8. Беломестных В.Н., **Соболева Э.Г.** Отношения скоростей звука и предельные значения коэффициента Пуассона // Физическая акустика. Нелинейная акустика. Оптоакустика. Распространение и дифракция волн. Акустические измерения и стандартизация. Сборник трудов XXII сессии Российского акустического общества и Сессии Научного совета РАН по акустике. Т.1. М.: ГЕОС, 2010. С. 66-70.
9. Беломестных В.Н., Теслева Е.П., **Соболева Э.Г.** Максимальный параметр Грюнайзена при полиморфных превращениях в кристаллах // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 2. С. 153–154.
10. Беломестных В. Н., **Соболева Э. Г.**, Теслева Е. П. Акустические и упругие свойства смешанных кристаллов системы $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}\text{O}_3$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2007. Т. 4. №3. С. 94 – 99.

11. Беломестных В. Н., **Соболева Э. Г.**, Теслева Е. П. Анизотропия ангармонизма в смешанных кристаллах галогенатов и галогенидов натрия // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2008. Т.5. №3. С. 111 – 113.
12. **Соболева Э.Г.** Упругие и неупругие свойства кристаллов галогенатов натрия // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. Т.7. №1. 2010. С. 45-52.
13. Беломестных В.Н., **Соболева Э.Г.** Затухание низкочастотного ультразвука в кристаллах хлората натрия // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. Т.7. №1. 2010.С. 84-89.
14. Belomestnykh V., Soboleva E. Auxetic Number Two: Pros and Cons // *Abstract Book 5th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS10*. - 23-27.05.2010, Gdansk Sobieszewo, Poland. - P.181.
15. Беломестных В. Н., **Соболева Э. Г.**, Теслева Е. П. Сравнительный ангармонизм в ионных и ионно-молекулярных кристаллах / Доклады Десятой международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» Кемерово, 10 – 12 октября 2007 г. // Кемерово: КемГУ, 2007. Т. 1. С. 314 – 317.
16. Беломестных В. Н., **Соболева Э. Г.**, Теслева Е. П. Физико-химическая механика кристаллов хлората натрия / Доклады Десятой международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП – 10) Кемерово, 10 – 12 октября 2007 г. // Кемерово: КемГУ, 2007. Т. 1. С. 317 – 319.
17. Беломестных В. Н., **Соболева Э. Г.**, Теслева Е. П. Влияние гамма-облучения на упругие свойства кристаллов хлората натрия / Труды VI Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» Томск 8 августа– 15 августа 2008 г. // Томск: ТПУ, 2008. С. 153 – 158.
18. Беломестных В. Н., **Соболева Э.Г.** Аномалии скоростей звука и упругости в хлорате натрия вблизи 250 К. // XII междисциплинарный, международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах». ОМА-12, Ростов-на-Дону – п. Лоо, 10 – 16 сентября 2009, Том. II, с. 165 – 168.
19. Беломестных В.Н., **Соболева Э.Г.** Является ли пьезоэлектрик NaClO_3 ауксетиком? // Первый Международный, междисциплинарный симпозиум «Термодинамика неупорядоченных сред и пьезоактивных материалов» (TDM&PM) 8 – 12 ноября 2009 г. г. Ростов-на-Дону – г. Пятигорск. Труды симпозиума. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2009. С. 51 – 55.
20. **Соболева Э. Г.** Динамические коэффициенты Пуассона кристалла NaClO_3 в интервале 78 – 525 К. // ВНКСФ-16: Шестнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, г. Волгоград, 22-29 апреля 2010 г.: материалы конф., информ. бюл.: в 1 т. Т.1. Екатеринбург; Волгоград: Изд-во АСФ России, 2010. С.758-759.

Подписано к печати 18.10.2010 г.
Формат 60x84/16. Бумага офсетная.
Плоская печать. Усл. печ. л. 1,5.
Тираж 120 экз. Заказ № 35.
Отпечатано в издательско-полиграфической лаборатории
Юргинского технологического института
Томского политехнического университета
652055, Юрга, ул. Московская, 17.

