

**СВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С ДРУГИМИ ФИЗИЧЕСКИМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

А. А. БОТАКИ, Ю. Я. ПОПОВА, В. Н. СУСЛОВА, А. В. ШАРКО

(Рекомендована к печати кафедрой общей физики ТПИ)

Модули упругости твердого тела всегда определяются тем противодействием, которое оказывает твердое тело принудительному изменению равновесного межионного расстояния в кристаллической решетке. Следовательно, характеристики упругих свойств твердого тела непосредственно оценивают силы межионного взаимодействия частиц кристаллической решетки. Так как силами взаимодействия микрочастиц твердого тела определяются многие физические свойства твердых тел, то совершенно очевидна связь между этими свойствами и механическими характеристиками твердого тела. Не менее важной является механическая характеристика неупругих свойств твердого тела — внутреннее трение. Этот параметр очень чувствителен к искажениям кристаллической решетки, к процессам, сопровождающимся изменением местных нарушений кристаллической решетки, к миграции примесей при деформации и т. д.

Все сказанное делает перспективным изменение модулей упругости и внутреннего трения и их температурных изменений для изучения некоторых физических процессов в твердых телах.

**Связь энергии кристаллической решетки с температурным
изменением модуля Юнга**

Измерения, проведенные на монокристаллах KJ, KBr, KCl, NaBr, NaCl, LiF [1], показали, что кроме линейной зависимости между температурой и модулем Юнга E имеет место еще линейная связь между энергией кристаллической решетки U и тангенсом угла наклона прямых $E_{100} = f(t)$. Это дает возможность записать уравнение прямой в координатах $\frac{dE}{dt}$, U

$$U = \left(-6,70 \cdot 10^{-3} \frac{dE}{dt} + 5,20 \cdot 10^5 \right) \text{дж/моль.} \quad (1)$$

Уравнение (1) может служить расчетной формулой для определения энергии кристаллической решетки по измеренным значениям тангенса угла наклона прямых зависимостей модуля Юнга от температуры.

Расчет энергии кристаллической решетки CsJ, CsBr, KJ, KBr, KCl, NaCl, NaF, LiF по температурным изменениям модуля Юнга, произведе-

денным в работе [2], дает расхождения с непосредственно измеренными на опыте [3, 4] менее 6%, причем это отклонение носит случайный характер.

Тот факт, что изменение механических свойств твердых растворов при нагревании не имеет существенных различий с аналогичными изменениями чистых монокристаллов [5], послужил основой для того, чтобы формулу (1) применить к расчету энергии кристаллической решетки

Таблица 1

Энергия кристаллических решеток твердых растворов галогенидов щелочных металлов

Мол % 1-го компонента	NaCl—NaBr		KCl—KBr	
	$-\frac{dE}{dt} \times 10^{-7}$ н/м ² град	$U \times 10^{-4}$ дж/моль	$-\frac{dE}{dt} \times 10^{-7}$ н/м ² град	$U \times 10^{-4}$ дж/моль
100	3,75	76,2	3,25	73,0
75	3,45	74,2	3,07	71,8
50	3,14	72,2	2,90	70,7
25	2,94	70,9	2,77	69,8
0	3,2	72,6	2,85	70,3

твердых растворов KCl—KBr, NaCl—NaBr. Результаты расчета помещены в табл. 1. Из таблицы следует, что введение в чистый монокристалл примеси замещения понижает энергию кристаллической решетки, причем наибольшее отклонение от аддитивного значения приходится на эквимольные составы.

Изучение распада твердых растворов по температурным изменениям модуля Юнга и внутреннего трения

Изучение электрических и оптических характеристик распадающихся твердых растворов систем NaCl—KCl и NaCl—AgCl [6, 7], а также рентгенографические исследования и измерения твердости, проведенные на сплавах NaCl—AgCl [8], показали, что основные закономерности распада твердых растворов, установленные на металлических сплавах, повторяются и на твердых растворах галогенидов щелочных металлов. Анализ рентгенограмм, полученных в результате изотермического распада твердых растворов NaCl—AgCl, позволил установить наличие двух типов дифракционных картин, соответствующих двум разным состояниям, разделенным между собой по времени и отличающимся структурами. Первое состояние можно связать с ранней стадией распада; второе — проявляется в процессе изотермического отжига и обусловлено присутствием выделений равновесной фазы.

Трудности, возникающие при интерпретации рентгенограмм, не позволяют выяснить до конца механизм перехода от первой стадии ко второй. Отсюда возникает необходимость привлечения к исследованию распада твердых растворов других методов.

По предложению профессора доктора А. А. Воробьева нами был применен к изучению распада твердого раствора NaCl—AgCl резонансный метод измерения температурных изменений модуля Юнга и внутреннего трения [9]. Исследования проводились: 1) путем наблюдения за процессом распада при хранении гомогенизированных образцов (изо-

термический отжиг), 2) путем наблюдения за процессом гомогенизации при повышении температуры. Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 представлена зависимость величины внутреннего трения от времени при изотермическом отжиге. Кривая имеет максимумы и характеризует распад твердого раствора со временем. Эти результаты

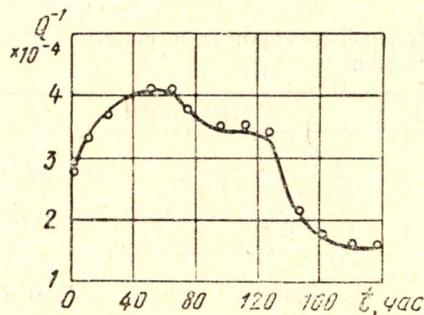


Рис. 1. Зависимость величины внутреннего трения от времени хранения твердого раствора AgCl—NaCl

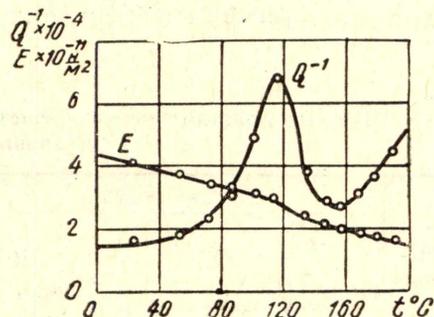


Рис. 2. Зависимость величины внутреннего трения и модуля Юнга от температуры распавшегося твердого раствора AgCl—NaCl. Пик внутреннего трения и дефект модуля обусловлены процессом гомогенизации твердого раствора

согласуются с изменением микротвердости при изотермическом отжиге [8].

На рис. 2 показаны зависимости изменения модуля Юнга и внутреннего трения при нагревании образцов из распавшегося твердого раствора. Пик внутреннего трения и дефект модуля, очевидно, связаны с атомными перестройками в кристаллической решетке твердого раствора при процессе гомогенизации. На основании полученных данных можно сделать заключение о применимости к изучению распада твердого раствора NaCl—AgCl резонансного метода измерений температурных изменений модуля Юнга и внутреннего трения.

Температурные изменения анизотропии кристаллов

Изучение температурных изменений постоянных упругости позволяет установить влияние температуры на анизотропию упругих свойств монокристаллов. Количественная оценка анизотропии кристалла может быть получена путем определения фактора анизотропии

$$A = \frac{C_{44}}{C_{11} - C_{12}};$$

(C_{ik} — константы упругости). Упругие постоянные монокристаллов типа NaCl определяются в основном энергией кулоновского взаимодействия ионов и энергией отталкивания заполненных оболочек соседних щелочных и галоидных ионов [11]. Вклады этих энергий в сдвиговые постоянные $C = C_{44}$, $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{44})$ различны и зависят от расстояния

между ионами. При тепловой деформации вклады этих энергий по-разному зависят от температуры, что приводит к изменению анизотропии кристалла [12]. При равенстве единице фактора анизотропии кристалл становится изотропным, постоянные упругости перестают зависеть от направления, по которому они измеряются. На рис. 3 представлена за-

зависимость фактора анизотропии от температуры монокристалла NaCl. По графику можно определить, что при температуре 680°K фактор анизотропии становится равным единице. Данные наших низкотемпературных измерений изменения фактора анизотропии хорошо согласуются с аналогичными измерениями при температурах выше комнатной А. В. Степанова и С. П. Никанорова с сотрудниками [13, 14, 15].

Если силы межатомного взаимодействия центральные и, кроме того, каждая частица находится в центре симметрии решетки, то выполняется соотношение Коши $C_{12} = C_{44}$. С изменением температуры реального кристалла изменяется степень отклонения от соотношения Коши. На рис. 4 представлены температурные изменения фактора $B = C_{44}/C_{12}$. По графику видно, что соотношение Коши выполняется для NaCl при

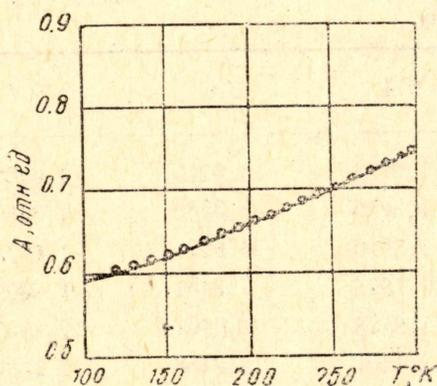


Рис. 3. Изменение фактора анизотропии $A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$ от температуры кристалла NaCl

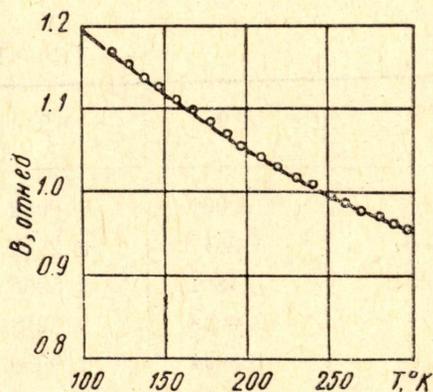


Рис. 4. Зависимость фактора $B = \frac{C_{44}}{C_{12}}$ от температуры для кристалла NaCl. При 250°K выполняется соотношение Коши $B=1$

температуре 250°K. Наши измерения, а также данные [14, 15] показывают, что величина фактора B возрастает с понижением температуры.

Упругие постоянные кристаллов и температура Дебая

Данные температурных изменений констант упругости галогенидов щелочных металлов могут быть использованы для определения температуры Дебая [16] по формуле:

$$\Theta^3 = (9N/4\pi V)(h/k)^3(C_{44}/\rho)^{3/2} 9/1[8 + \sqrt{3}] \cdot f(S, t), \quad (2)$$

где C_{ik} , V , ρ — определенные для 0°K соответственно: константы упругости, объем моля и плотность кристалла; N , h , k — удвоенное число Авагадро (для галогенидов щелочных металлов) и постоянные Планка и Больцмана.

$$S = \frac{C_{11} - C_{44}}{C_{12} + C_{44}}; \quad t = \frac{C_{12} - C_{44}}{C_{44}}.$$

Множитель $f(S, t)$ есть некоторая функция параметров S и t . При $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ и $C_{12} = C_{44}$ функция $f(S, t) = 1$. Определение значения функции $f(S, t)$ производится по табл. 2 и 3 с помощью интерполяционных формул Стирлинга.

$$f_{xy} = f_{00} + \frac{1}{2}x(f_{32} - f_{12}) + \frac{1}{2}y(f_{23} - f_{21}) + \frac{1}{4}xy(f_{33} + f_{11} -$$

$$\begin{aligned}
& -f_{13} - f_{31}) + \frac{1}{2} x^2 (f_{32} + f_{12} - 2f_{00}) + \frac{1}{2} y^2 (f_{23} + f_{21} - 2f_{00}) + \\
& + \frac{1}{4} x^2 y (f_{33} - f_{11} + f_{13} - f_{31} - 2f_{23} + 2f_{21}) + \frac{1}{4} x y^2 (f_{33} - f_{11} + f_{31} - \\
& - f_{13} - 2f_{32} + 2f_{12}) + \frac{1}{4} x^2 y^2 (f_{33} + f_{13} + f_{31} + f_{11} - 2f_{21} - \\
& - 2f_{23} - 2f_{12} - 2f_{32} + 4f_{00}); \tag{3} \\
& x = \frac{S - S_{\text{табл}}}{\Delta S}; \quad y = \frac{t - t_{\text{табл}}}{\Delta t};
\end{aligned}$$

Таблица 2

f(S ≥ 1, t ≥ 0)

$S \backslash t$	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
1,0	1,0000	1,0082	1,0153	1,0215	1,0269
1,5	1,2647	1,2973	1,3286	1,3588	1,3880
2,0	1,4804	1,5296	1,5770	1,6229	1,6673
2,5	1,6658	1,7278	1,7875	1,8451	1,9009
3,0	1,8304	1,9030	1,9728	2,0401	2,1053
3,5	1,9800	2,0616	2,1401	2,2158	2,2890
4,0	2,1179	2,2076	2,2939	2,3770	2,4573
4,5	2,2462	2,3437	2,4369	2,5268	2,6136
5,0	2,3676	2,4715	2,5715	2,6674	2,7601

$S \backslash t$	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
1,0	1,0317	1,0360	1,0399	1,0433	1,0465	1,0493
1,5	1,4163	1,4439	1,4708	1,4970	1,5227	1,5479
2,0	1,7104	1,7524	1,7933	1,8332	1,8722	1,9104
2,5	1,9551	2,0078	2,0590	2,1090	2,1579	2,2056
3,0	2,1684	2,2298	2,2895	2,3477	2,4045	2,4599
3,5	2,3599	2,4287	2,4957	2,5609	2,6245	2,6866
4,0	2,5351	2,6106	2,6839	2,7554	2,8250	2,8930
4,5	2,6976	2,7791	2,8583	2,9354	3,0105	3,0839
5,0	2,8499	2,9370	3,0216	3,1039	3,1841	3,2623

$S_{\text{табл}}$ и $t_{\text{табл}}$ — ближайшие по величине к S и t , но меньшие по значению величины, имеющиеся в табл. 2 и 3. ΔS и Δt шаг изменения S и t находится как разность двух соседних величин S или t в таблице. Затем на пересечении строки, соответствующей значениям $S_{\text{табл}}$, и столбца со значением $t_{\text{табл}}$ находят величину источника интерполяции f_{00} . Остальные функции находят по схеме табл. 4. Так, например, f_{21} и f_{23} значения функции f , находящиеся в одной строке с f_{00} в табл. 2 и 3 соответственно слева и справа от f_{00} , f_{12} и f_{32} , находятся соответственно над и под f_{00} .

Таблица 3

 $f (S \geq 1, t < 0)$

$S \backslash t$	0,0	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4
1,0	1,0000	0,9954	0,9905	0,9852	0,9794
1,5	1,2647	1,2479	1,2307	1,2130	1,1948
2,0	1,4804	1,4551	1,4229	1,4027	1,3756
2,5	1,6658	1,6339	1,6102	1,5678	1,5337
3,0	1,8304	1,7930	1,7548	1,7157	1,6756
3,5	1,9800	1,9378	1,8947	1,8506	1,8054
4,0	2,1179	2,0715	2,0241	1,9755	1,9257
4,5	2,2465	2,1963	2,1449	2,0923	2,0383
5,0	2,3676	2,3138	2,2588	2,2025	2,1446

$S \backslash t$	-0,5	-0,6	-0,7	-0,8	-0,9	-1,0
1,0	0,9731	0,9663	0,9588	0,9506	0,9415	0,9315
1,5	1,1760	1,1567	1,1366	1,1158	1,0942	1,0715
2,0	1,3477	1,3191	1,2897	1,2593	1,2278	1,1952
2,5	1,4986	1,4626	1,4255	1,3873	1,3478	1,3068
3,0	1,6344	1,5922	1,5486	1,5038	1,4574	1,4093
3,5	1,7589	1,7112	1,6620	1,6113	1,5588	1,5044
4,0	0,8745	1,8219	1,7677	1,7117	1,6537	1,5936
4,5	1,9829	1,9258	1,8669	1,8061	1,7432	1,6778
5,0	2,0852	2,0240	1,9608	1,8956	1,8280	1,7578

Нами был проведен расчет температуры Дебая для монокристаллов хлористого натрия. Экстраполяция низкотемпературных зависимостей констант упругости к 0°K дали следующие значения [17]:

$$C_{11} = 5,625 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2 \quad C_{12} = 0,973 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2 \quad C_{44} = 1,310 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2$$

Подставляя в формулу для f_{xy} все необходимые данные; находим $f_{xy} = 1,4068$.

Плотность кристалла NaCl в зависимости от температуры определялась по формуле [18]

$$\rho(t) = 2,1680 [1 - 1,12 \cdot 10^{-4} t - 5 \cdot 10^{-8} t^2], \quad (4)$$

где t — температура в $^\circ\text{C}$.

Для 0°K $\rho = 2,2262/\text{см}^3$. После подстановки соответствующих значений в формулу для Θ находим $\Theta = 321,4^\circ\text{K}$, что находится в хорошем соответствии со значением температуры Дебая, вычисленным из тепловых данных при низких температурах [19].

В заключение авторы выражают благодарность профессору доктору А. А. Воробьеву и профессору доктору Е. К. Завадовской за постоянный интерес к работе и помощь.

Таблица 4

f_{11}	f_{12}	f_{13}
f_{21}	f_{00}	f_{23}
f_{31}	f_{32}	f_{33}

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ботаки. Изв. вузов МВССО СССР, «Физика», 4, 92, 1965.
 2. С. П. Никаноров, А. В. Степанов. «ФТТ», 61, 1987, 1964.
 3. Дж. Гилман. УФН, 80, 455, 1963.
 4. С. М. Кашпава and Saxena. Indian Journ. of Phys., 38, 8, 388, 1964.
 5. А. А. Ботаки. Изв. ТПИ, 140, 204, 165.
 6. Е. К. Завадовская, Д. А. Асанбаева. Изв. вузов МВ ССО СССР, «Физика», 1, 133, 1968.
 7. Е. К. Завадовская, Д. А. Асанбаева. Изв. вузов МВ ССО СССР, «Физика», 1, 28, 1968.
 8. В. Н. Сулова. Тезисы докладов на конференцию по радиационной физике, Томск, 1967, ТПИ.
 9. П. А. Савинцев, А. А. Ботаки. Изв. вузов МВ ССО СССР, «Физика», 1, 63, 1960.
 10. А. А. Ботаки. Изв. вузов МВ ССО СССР, 2, 157, 1965, 1, 117, 1967.
 11. Н. В. Huntington. Solid State Phys., 7, 213, 1958.
 12. К. С. Александров, Т. В. Рыжева. «Кристаллография», 6, 289, 1961.
 13. А. В. Степанов, И. М. Эйдус. ЖЭТФ, 29, 669, 1955.
 14. С. П. Никаноров, А. А. Нраньян, А. В. Степанов. «ФТТ», 6, 1996 (1964).
 15. Ю. М. Чернов, А. В. Степанов. «ФТТ», 3, 3872 (1961).
 16. Jules de Launay. Journal of Chemical Physics, 30, 1, 91, 1959.
 17. А. В. Шарко, А. А. Ботаки. См. статью настоящего сборника.
 18. International Critical Tables (Mc — Graw Hill Company), p. 43, 1928.
 19. Barron, Berge and Morrison. Proc. Roy. Soc. (London), A242, 478 (1957).
-