

**ЗАВИСИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ ОТ ИХ  
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Н. М. ТИМОШЕНКО, В. А. ПОПОВ, В. А. ЧЕРНЫШЕВ,  
Л. А. ЛИСИЦЫНА

Исследованиями, проводимыми в Томском политехническом институте, установлены зависимости физико-химических свойств щелочно-галогидных кристаллов от их химического состава, от энергии связи ионов в решетке. Большую механическую, термическую, химическую устойчивость и электрическую прочность среди щелочно-галогидных кристаллов имеют соединения с большей энергией решетки [1]. Радиационная устойчивость их также зависит от химического состава [2]. Так, например, большей плотностью *F*-центров обладают кристаллы с большей энергией решетки [3].

Расширение исследований на группу ионных соединений, имеющих большие энергии связи ионов в решетке, представляет теоретический и практический интерес. К таким соединениям относятся фториды щелочно-земельных металлов. Последние отличаются от щелочно-галогидных кристаллов строением кристаллической решетки, большей энергией связи ионов в решетке, большими температурами плавления, химической устойчивостью и т. д. Нами проводятся исследования зависимости некоторых свойств фторидов щелочно-земельных металлов от их химического состава и влияния облучения на эти свойства. В данном сообщении приводятся предварительные результаты исследований. Исследования проводились на кристаллах, выращенных в вакууме по способу Стокбаргера [4]. Выращивание проводилось в тиглях электротехнического графита. В качестве исходных материалов для выращивания кристаллов служили искусственно синтезированные соли, а также реактивы марки «особо чистые».

В порядке уменьшения энергии решетки соединения расположены следующим образом:  $\text{CaF}_2$  с энергией решетки 27, 15 эв/пару ионов  $\text{SrF}_2$  соответственно 25,6 эв/пару ионов и  $\text{BaF}_2$  — 24,07 эв/пару ионов. С изменением энергии решетки фторидов наблюдается, как и для щелочно-галогидных кристаллов, изменение их некоторых физико-химических свойств. Так, с уменьшением энергии решетки соединения происходит уменьшение его температуры кипения и химической устойчивости, уменьшение теплоты образования и теплоты растворения, увеличение плотности, теплоемкости, энтропии, растворимости и т. д. Расчет относительного свободного объема и электронной плотности показали, что по мере перехода от  $\text{CaF}_2$  к  $\text{SrF}_2$  и к  $\text{BaF}_2$  происходит уве-

лишение относительного свободного объема, т. е. уменьшение плотности упаковки, а так же увеличение электронной плотности.

### Экспериментальные результаты

1. Микротвердость. Исследование микротвердости кристаллов фторидов позволило установить зависимость последней от энергии решетки. Большой микротвердостью обладает  $\text{CaF}_2$  — материал с большей энергией решетки ( $H=150 \text{ кг/мм}^2$ ), затем  $\text{SrF}_2$  ( $H=144 \text{ кг/мм}^2$ ), самую малую микротвердость имеет  $\text{BaF}_2$  ( $H=82 \text{ кг/мм}^2$ ). Следует заметить, что микротвердость фторидов значительно выше микротвердости щелочно-галогидных кристаллов. После облучения рентгеновскими лучами (доза  $1,8 \cdot 10^5$  рентген) микротвердость в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  увеличивается (в  $\text{CaF}_2$  на 2%, в  $\text{SrF}_2$  на 1,5%).

2. Электропроводность. На основании результатов исследований электропроводности в области температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  можно сделать заключение, что кристаллы с большей энергией решетки имеют большую электропроводность, т. е. зависимость электропроводности от энергии решетки для фторидов аналогичная с зависимостью для щелочно-галогидных кристаллов.

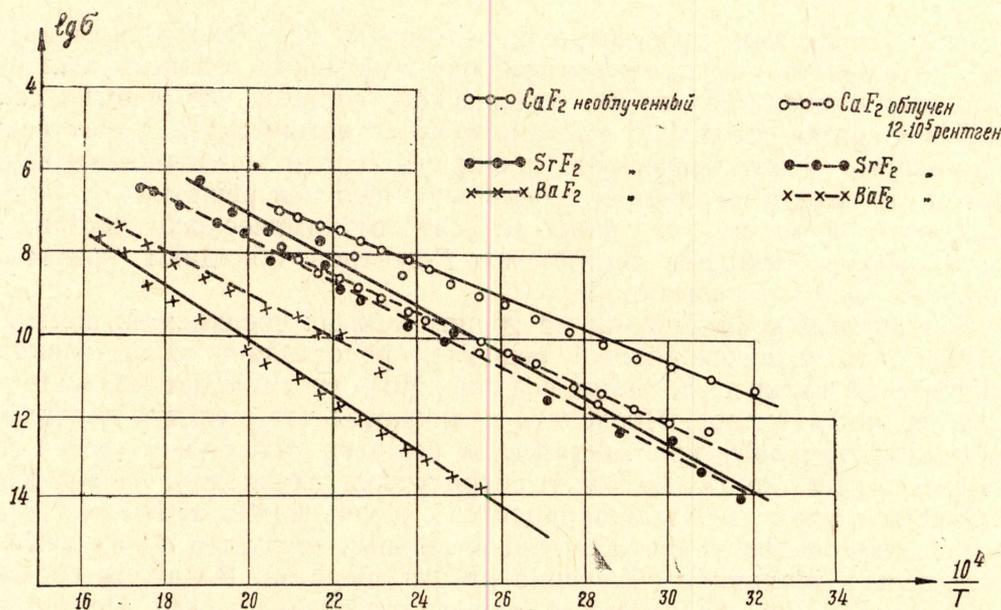


Рис. 2. Зависимость  $\text{tg}\delta$  от температуры для кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  до и после облучения рентгеновскими лучами (доза  $1,2 \cdot 10^5$  р).

Замечено, что предварительное облучение рентгеновскими лучами поглощенной дозой  $1,2 \cdot 10^5$  рентген приводит к снижению электропроводности в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  (рис. 1), причем снижение электропроводности в  $\text{CaF}_2$  значительно сильнее, чем в  $\text{SrF}_2$  (в  $\text{CaF}_2$  на 13%,  $\text{SrF}_2$  на 7,5%). В  $\text{BaF}_2$  облучение увеличивает электропроводность.

3. Диэлектрические потери. Диэлектрические потери измерялись в области температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $220^\circ\text{C}$ . На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрических потерь в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  необлученных и облученных рентгеновскими лучами дозой  $1,2 \cdot 10^5$  рентген. Как видно из рис., в температурном ходе диэлектрических потерь имеются две области — область релаксационных потерь и область омических потерь. С уменьшением энергии решетки область

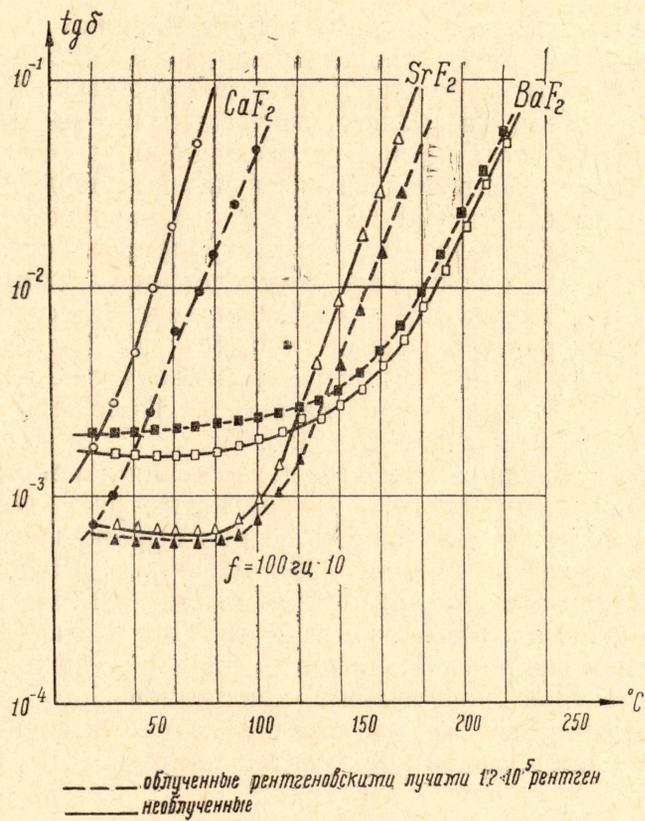


Рис. 1. Зависимость  $\lg \sigma$  от  $1/T$  для кристаллов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  до и после облучения рентгеновскими лучами (доза  $1,2 \cdot 10^5$  рентген).

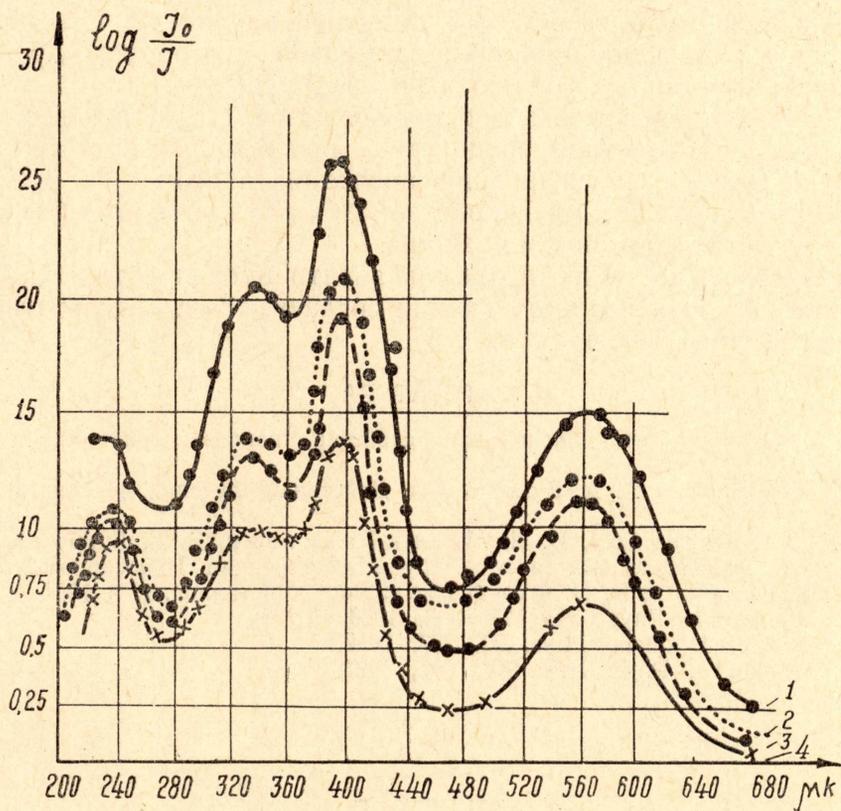


Рис. 3. Спектры поглощения в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , облученных протонами и рентгеновскими лучами.

релаксационных потерь смещается в сторону высоких температур. В  $\text{CaF}_2$  не удалось измерить область релаксационных потерь, так как последняя лежит в области низких температур. В области релаксационных потерь кристаллы с большей энергией решетки имеют меньшие диэлектрические потери, в области омических потерь диэлектрические потери находятся в соответствии с электропроводностью и энергией решетки. Облучение рентгеновскими лучами приводит к снижению диэлектрических потерь в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  и увеличению их в  $\text{BaF}_2$ , т. е. эффект аналогичен наблюдаемому в электропроводности.

4. Оптические свойства. Исследование оптических свойств проводилось на кристаллах  $\text{CaF}_2$ , выращенных из естественного материала, при облучении рентгеновскими лучами (на установке УРС-70 и РУП-200) и протонами при комнатной температуре. Спектры поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$  приведены на рис. 3. Положение максимумов соответствует данным ряда авторов [5, 6, 7].

Как видно из графиков, спектры поглощения в кристаллах при облучении рентгеновскими лучами подобны спектрам поглощения при облучении протонами. Имеется четыре ярко выраженные полосы с положением максимумов на 230  $m\mu$ , 335  $m\mu$ , 400  $m\mu$  и 565  $m\mu$ . Величина полуширины полос с максимумами на 335  $m\mu$ , 400  $m\mu$ , 565  $m\mu$  равна соответственно 0,530 эв, 0,533 эв и 0,43 эв. Положение максимума полос и величина полуширины не зависит от вида облучения. Проведенные исследования спектров поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$  при облучении различными дозами показали, что с ростом экспозиционной дозы коэффициент поглощения в максимумах полос увеличивается.

#### Заключение

1. В ряду  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  при переходе от соединения с большей энергией решетки к соединению с меньшей энергией решетки наблюдается уменьшение микротвердости и электропроводности. Диэлектрические потери в релаксационной области меньше, а в области проводимости больше в кристаллах с большей энергией решетки.

2. Облучение рентгеновскими лучами дозой  $1,2 \cdot 10^5$  рентген приводит к уменьшению электропроводности и диэлектрических потерь в кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  и увеличению последних в  $\text{BaF}_2$ .

3. Спектры поглощения в кристаллах  $\text{CaF}_2$  при облучении рентгеновскими лучами и протонами подобны.

4. Результаты по микротвердости, электропроводности и диэлектрическим потерям до и после облучения согласуются с результатами для щелочно-галлоидных кристаллов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллов. Томск, изд. ТГУ, 1960.
2. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев. Действие излучений на ионные структуры. 1962.
3. Е. К. Завадовская, И. Я. Мелик-Гайказян, В. Г. Елизаров. Действие излучений на свойства материалов. Труды конференции, Новосибирск, 1963.
4. И. В. Степанов, П. П. Феофилов. Рост кристаллов. т. 1, 1957.
5. A. Smakula. Phys. Rev. 77, 408, 1950.
6. S. Berile. J. Chem. Phys. 20, 297, 1952.
7. A. Smakula. Phys. Rev. 91, 1570, 1953.