

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ

Введение

В практике нашли широкое применение сплавы ионных соединений с разнообразными диэлектрическими свойствами. Примеси обуславливают люминесцентные свойства кристаллофосфоров, изменяют их радиационную устойчивость и многие другие структурночувствительные свойства. Все это придает большое значение изучению свойств сплавов ионных соединений вообще и твердых растворов в частности.

Твердыми растворами или изоморфными смесями называют все твердые фазы переменного состава компонент, образованные без нарушения однородности в малых объемах. Твердые растворы щелочно-галогенидных соединений общепринято относить к типу растворов замещения, в которых примесные ионы располагаются в регулярных узлах решетки, замещая катион или анион в основном соединении.

В основе учения о диаграммах «фактор равновесия», «свойство» лежат принципы непрерывности и соответствия. Принцип соответствия Н. С. Курнакова [1] формулируют так: «При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз ее изменяются непрерывно, в то время как свойства системы, взятой в целом, изменяются тоже непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые». При непрерывном изменении свойства системы (или других факторов равновесия) непрерывно изменяются и ее свойства: кривые, отражающие эти взаимоотношения, тоже являются непрерывными [2]. Принцип соответствия утверждает также, что «Каждому комплексу фаз, находящихся в данной системе в равновесии соответствует на диаграмме состав свойство определенный геометрический образ» [1]. В кристаллической решетке возможно замещать одни ионы другими с близкими ионными радиусами; замещение ионов другими с резко различающимися ионными радиусами возможно при одновременном изменении валентности и радиуса иона.

Для сплавов элементов, энергия решетки которых увеличивается по сравнению с исходными металлами, наблюдается уменьшение электропроводности и увеличение твердости.

Замещение атомов вертикальных групп, вышележащих в таблице Д. И. Менделеева, ниже лежащими сопровождается образованием спла-

вов с меньшей энергией решетки и, как следствие этого, меньшей устойчивостью. Поэтому замещение кальция стронцием или барием будет сопровождаться образованием соединений с меньшей устойчивостью. Замещение ионов по направлению снизу вверх группы сопровождается образованием более устойчивых соединений.

Н. С. Курнаков установил, что:

1. Образование твердых растворов или изоморфных смесей сопровождается увеличением твердости и давления истечения через отверстие.

2. Изменение твердости и давления истечения непрерывного ряда твердых растворов изображается непрерывной кривой, обладающей максимумом.

3. Твердость системы, образованной механической смесью компонентов, представляет линейную функцию от состава [3].

По Зейтцу [4] центрами дополнительного поглощения и люминесценции в щелочно-галогидных кристаллофосфорах являются ионы активатора, замещающие катионы в узлах решетки основного соединения. Представление об образовании регулярных твердых растворов типа замещения в кристаллофосфорах, активированных малыми примесями, находится в согласии с правилом Вегарда о линейном изменении параметра решетки кристаллов с увеличением концентрации примеси.

Интенсивность длинноволновых полос активаторного поглощения растет пропорционально концентрации примеси, поэтому принято считать, что эти же ионы примесей образуют и центры свечения.

Сплавы с дальним порядком упрочняются в процессе пластической деформации значительно сильнее, чем в разупорядоченном состоянии [5]. Для объяснения этого явления предложены теории, исходящие из предположения, что при наличии в твердом растворе дальнего порядка дислокаций в нем объединены в пары сверх дислокации. Более быстрое упрочнение упорядоченных сплавов по сравнению с неупорядоченными объясняется возрастанием общей площади границ антифазных доменов при пересечении их скользящими дислокациями или движением сверх дислокации со ступеньками на сверхчастичных дислокациях, а также вследствие возрастания длины сверх дислокации в процессе пластической деформации [6].

Структура кристаллов твердых растворов щелочно-галогидных соединений представляется, по данным Е. К. Завадовской, М. С. Иванкиной, М. Н. Трескиной, А. Н. Кислиной, нарушенной [7, 8, 9]. Плотность кристаллов, определенная из макроскопических измерений, меньше плотности, определяемой из рассеяния рентгеновских лучей.

М. Н. Трескина и Е. К. Завадовская и И. Я. Мелик-Гайказян, исследовав изменение плотности F -центров и плотность кристаллов, сделали вывод, что в монокристаллах твердых растворов главным образом имеются дефекты типа Шоттки, которые определяют их физические свойства [10].

Позднее Смакула и др. [11] также отмечали повышенную дефектность твердых растворов $KCl-KBr$ по сравнению с компонентами раствора. Но так как плотность F -центров образованных при облучении твердых растворов электронами находится между значениями плотности F -центров для компонент, то авторы считают, что дефектами в твердых растворах являются в основном не вакансии, а агрегаты субмикроскопических размеров или трещин. Все исследователи, исключая [12], указывают на наличие дефектов в кристаллах твердых растворов системы $KCl-KBr$. Наиболее вероятными дефектами в кристаллах твердых растворов являются микропоры, границы блоков мозаики.

Монокристаллы твердых растворов выращиваются из расплава и водных растворов. Твердые растворы изготавливаются также при прессовании порошков при повышенной температуре. В последнем случае не сказано, что получается монокристалл, но дается таблица высокой однородности раствора [13].

KCl и KBr имеют одинаковую структуру. Анионные радиусы отличаются менее чем на 8%, поэтому эти соединения хорошо смешиваются и образуют однородные твердые растворы.

Из результатов по диффракции рентгеновских лучей следует, что в кристаллах KCl—KBr анионы хаотически распределены по объему и их положение не согласуется с теоретически ожидаемым. Среднее квадратичное смещение анионов достигает $0,03 \text{ \AA}$, а для катионов $0,08 \text{ \AA}$.

Анионы, вероятно, имеют смещения только локальные, ближнего порядка, а катионы имеют смещения и в ближнем, и дальнем порядке.

В твердых растворах, как более дефектных, с ослабленными силами, связи, могут легче развиваться различного рода изменения в кристаллах при взаимодействии с излучением. Но увеличение дефектности при этом будет, вероятно, небольшим по сравнению с имеющейся уже дефектностью в твердых растворах, вследствие чего свойства облученных твердых растворов изменяются незначительно при малых дозах облучения. В этом отношении твердые растворы могут оказаться устойчивыми в условиях их работы при воздействии излучения на них. Но при больших дозах, вероятно, разрушение твердых растворов и радиолиз их наступит раньше, чем в кристаллах компонент твердых растворов.

Теплота образования твердых растворов

Величина тепла $\Delta U_{\text{тр}}$, поглощенного или выделенного при растворении одной компоненты в другой, называемая теплотой при образовании твердого раствора, определяется

$$\Delta U_{\text{тр}} = U_{\text{ав}}(N_1 U_a + N_2 U_b), \quad (1)$$

где $U_{\text{ав}}$, U_a , U_b —энергия решетки твердого раствора и компонентов A и B.

В (1), составленной по правилу смешения, не учитывается изменение энергии кристалла твердого раствора, вызванное деформацией решетки и поляризацией.

Теплоту при образовании твердых растворов щелочно-галогидных соединений вычисляли в предположении, что ионы занимают места, соответствующие минимуму потенциальной энергии при их размещении в решетки [14].

Теории кристаллической решетки идеальных твердых растворов типа замещения щелочно-галогидных соединений разрабатываются по аналогии с теорией решетки Борна для чистых щелочно-галогидных соединений.

В обоих случаях вычисляется энергия взаимодействия частиц, определяющая свойства соединений.

В случае бинарных твердых растворов с переменным катионом или анионом предполагается хаотическое распределение по соответствующим узлам решетки замещающей компоненты.

При вычислении энергии взаимодействия ионов в твердых растворах и теплоты их образования учитывается, в отличие от чистых кристаллов, различие масс замещающего и замещенного иона, следствием этого будет иная величина кинетической энергии.

Вследствие изменения ионных радиусов изменяется ангормоничность колебаний и упругие связи, что сопровождается изменением потенциальной энергии системы.

По Н. С. Курнакову [3] устойчивость твердых растворов щелочно-галогенидных соединений уменьшается с увеличением теплоты их образования.

В последующем было показано, что физические свойства твердых растворов определяются теплотой их образования [14], которая в свою очередь связана с дефектностью решетки.

Теория твердых растворов малой концентрации сводилась к вычислению теплоты образования, в которой учитывалась дискретная ионная структура кристаллов в непосредственной близости к растворенному иону. Эти теории были полезны для анализа микроскопических свойств, определяемых квадрупольным взаимодействием ядер ионов растворителя в непосредственной близости к растворенному иону.

В сильно разведенных растворах можно не учитывать взаимодействие растворенных ионов между собой.

В [15] рассмотрена теория твердых растворов NaCl—NaBr. Устойчивыми будут кристаллические решетки, в которых энергия, вызванная смещением ионов и поляризацией, является минимальной.

Рассматривается положение трех ионов Na, Cl, Br, смещенных относительно положения ионов в NaCl. Весь остальной кристалл рассматривается как сплошное тело. Показано, что в такой модели смещения трех рассматриваемых ионов малы. Дополнительная энергия, возникающая в решетке, при смещении ионов также имеет составляющие: силы притяжения, ван-дер-ваальсову, силы отталкивания.

Теплота растворения равняется энергии растворенного иона в решетке растворителя минус энергия растворенного иона в решетке растворяемого вещества.

При вычислении составляющих энергий иона учитывают эффекты двух типов: электростатическую поляризацию кристалла, благодаря наличию мультипольного момента в центре, возникающего при смещении ионов и их электронной поляризации; во вторых, возникающие упругие нарушения остальной части кристалла благодаря напряжению вокруг растворенного иона, вызванному смещением ионов.

При растворении Br в решетке NaCl решетка раздвигается вследствие большой величины ионного радиуса.

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными встречает затруднения, так как данные различных соавторов, измерявших теплоту растворения значительно различаются друг от друга.

Теоретически и экспериментально полученные данные показывают, что ветви кривой зависимости теплоты образования от состава ассиметричны относительно эквимолярного состава. Теплоты растворения для ветви NaCl—NaBr больше, чем для ветви NaBr—NaCl.

Вычисленные изменения параметра решетки с учетом сил отталкивания и поляризуемости находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными и правилом аддитивности Вегарда

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)f,$$

где a_1 и a_2 — параметры решетки компонентов, а f — доля растворенного вещества. Знаки изменения параметра решетки указывают на расширение решетки при растворении в NaCl ионов Br⁻, имеющих больший ионный радиус, чем Cl⁻, и сжатия решетки NaBr при растворении ионов Cl⁻.

Центры окраски в монокристаллах твердых растворов

При образовании твердого раствора получается изоморфная смесь, характеризующаяся одним параметром кристаллической решетки, одной линией поглощения в отраженном инфракрасном свете [16].

Поглощение рентгеновских лучей является аддитивным процессом и определяется для твердых растворов атомными коэффициентами ослабления и плотностью данного сорта атомов.

Измерения коэффициентов ослабления рентгеновских лучей в твердых растворах, произведенные А. Д. Щелоковым, подтвердили его почти линейное изменение в зависимости от состава.

Е. К. Завадовская, Попов В. А. и В. Д. Руцков установили аддитивное изменение массового коэффициента ослабления μ/ρ см² β -лучей от Tl^{204} при изменении состава монокристаллов твердых растворов KCl—KBr. Меньший коэффициент ослабления наблюдался для KCl и наибольший для KBr.

Дефектность монокристаллов, изменявшаяся с составом по колоколообразной кривой с максимумом в области эквимольного состава, не влияла на величину массового коэффициента ослабления β -лучей.

В видимой части спектра поглощения монокристаллов твердых растворов, после их облучения, наблюдается одна F -полоса. Положение максимума этой полосы, ее ширина и высота связаны с составом твердого раствора и условиями измерения. Для KCl—KBr и KCl—PbCl [17, 18] частота $U_{\max}$, соответствующая положению максимума поглощения, связана с параметром решетки a условием

$$U_{\max} \cdot a^2 = \text{const.} \quad (1)$$

Это условие, вероятно, может выполняться только в том случае, если выполняется правило Вегарда, которое по нашим данным обычно не наблюдается.

В облученных монокристаллах систем KCl—KBr; PbCl—KCl наблюдается V -полоса [17].

Полуширина F -полосы с составом изменяется по кривой с максимумом [16]. Для объяснения нелинейного изменения полуширины F -полосы от состава кристаллов учитывают влияние окружения центра, при этом F -полоса оказывается состоящей из нескольких отдельных полос.

О типе дефектов в кристаллах твердых растворов можно получить данные из изучения плотности F -центров окраски, которые образуются на анионных вакансиях.

По данным Е. К. Завадовской и Т. С. Франгульян, плотность центров при комнатной температуре в монокристаллах твердых растворов KCl—KBr изменяется с составом аддитивно.

Измерения производились на кристаллах, получивших одинаковые поглощенные дозы при рентгеновском облучении, равные $4,2 \cdot 10^{20}$ эв/см и $16,8 \cdot 10^{20}$ эв/см³, что соответствует образованию F -центров на старых имеющихся до облучения вакансиях и новых вакансиях, образовавшихся после облучения.

Из этих результатов следует, что повышенная дефектность монокристаллов некоторых составов твердых растворов определяется не анионными вакансиями, от которых зависит плотность F -центров.

Так же и для чистых щелочно-галогидных кристаллов кривая окрашивания твердого раствора при комнатной температуре имеет два участка — участок быстрого нелинейного роста плотности центров, связанный с образованием F -центров из имеющихся до облучения в кристалле вакансий, и участок медленного линейного роста плотности F -цент-

ров, связанный с образованием F -центров из генерируемых излучением вакансий.

Наклон второго участка кривой окрашивания уменьшается при увеличении содержания КВг в составе твердого раствора, а для состава 96 мол % КВг наблюдалось насыщение плотности F -центров [18].

Е. К. Завадовская и Т. С. Франгульян исследовали устойчивость F -центров к оптическому обесцвечиванию при освещении светом из F -полосы и термическому при хранении в темноте. Измерения производились при комнатной температуре.

Наибольшую неустойчивость имеют центры окраски в кристаллах твердых растворов с малым содержанием второй компоненты, что, вероятно, связано с особенностями структуры кристаллов. В кристаллах с малым содержанием второй компоненты распределение примеси является более хаотичным и решетка более искаженной, чем при эквимоллярном составе. Более напряженная система менее устойчива и легче распадается.

Зависимость концентрации F -центров (n_0) от состава монокристаллов твердых растворов КСl—КВг, облученных рентгеновскими лучами, после 12 месяцев старения при комнатной температуре обнаруживает два минимума, приходящиеся на малые процентные содержания КСl и КВг в твердом растворе.

Примерно этим же составам отвечают максимумы значений ионной проводимости кристаллов и максимумы плотности дислокаций и наибольшая дефектность. Наименее устойчивыми оказались F -центры в этих же кристаллах при термическом обесцвечивании.

Для свежевыкрашенных монокристаллов твердых растворов КСl—КВг не наблюдалась зависимость концентрации F -центров от плотности дислокаций.

При комнатной температуре КВг и КJ имеют ограниченную растворимость, которая оказывается полной при температуре несколько ниже температуры плавления.

В кристаллах, окрашенных в парах калия, при высокой температуре, затем при быстром охлаждении до комнатной удавалось сохранить твердые растворы даже для составов метастабильных при комнатных температурах [19].

Измерения F -полосы производились при комнатной температуре $298 \pm 2^\circ\text{K}$ и при температуре кипения жидкого азота $97 \pm 4^\circ\text{K}$. Плотность F -центров достигала $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При температурах -97°K специально не исследовано существование твердого раствора. Старение твердого раствора и уменьшение плотности анионных вакансий понижало концентрацию F -центров. Положение максимума полосы поглощения нелинейно смещается в сторону больших волновых чисел длин волн с увеличением содержания КВг в КJ. В области равных содержаний компонентов имеется значительное отставание от условия аддитивности для комнатной и для температуры кипения жидкого азота.

Полуширина полосы поглощения имеет максимум в области одинаковых содержаний компонентов при комнатной температуре и при 70 мол % КВг в КJ для температуры жидкого азота.

Общих закономерностей в отношении образования центров окраски и их устойчивости в твердых растворах щелочно-галоидных солей установить нельзя, так как пока еще не проведено полного исследования для различных по своей устойчивости систем щелочно-галоидных твердых растворов.

Электропроводность и диэлектрические потери в кристаллах твердых растворов

Нашими исследованиями было показано, что твердые растворы щелочно-галогидных соединений, хотя и представляют собой растворы типа замещения, как считал Н. С. Курнаков, но имеют значительные отклонения и нарушения структуры, в том числе и вакансии.

Как известно, наличие вакансий можно определить из измерений электропроводности, поэтому значительное число исследований было посвящено измерению электропроводности твердых растворов. Измерением полной электропроводности или методом электронного спинового резонанса определяется количество примесей, например в кристаллах твердых растворов $KCl-Sr$, $NaCl-Mg$, $LiF-Na$.

Образование же центров окраски при соответствующей высокой мощности дозы может происходить как на имеющихся вакансиях в кристаллах, так и новых образующихся в процессе облучения. Первичными процессами в начальной быстрой стадии окрашивания под действием рентгеновских лучей, в чистых или кристаллах с гетеровалентными и гомовалентными примесями, является образование центров окраски путем захвата положительных дырок с последующим появлением отрицательных вакансий. Частично растворенные примеси и соответствующая субструктура выделений и дислокаций играют одинаково важную роль во второй, медленной стадии окрашивания рентгеновскими лучами при комнатной температуре [20].

Изучение центров окраски в твердых растворах, кроме того, что представляет самостоятельный интерес, существенно при исследовании электропроводности твердых растворов и их дефектности.

Е. К. Завадовская, В. А. Попов, В. Д. Руцков измерили температурную зависимость электропроводности кристаллов твердых растворов системы $KCl-KBr$ в интервале температуры от $29 \div 200^\circ C$.

В зависимости от состава электропроводность кристаллов при температуре $22^\circ C$ и $111^\circ C$ изменяется по кривой с максимумом в области эквимольного состава.

Электропроводность необлученных кристаллов твердых растворов и исходных компонент при температуре $22^\circ C$ ниже электропроводности, облученных протонами $6 \cdot 10^{14}$ прот./см⁻² с энергией 4,4 Мэв. При температуре $111^\circ C$ электропроводность необлученных кристаллов возрастает по сравнению с электропроводностью при $22^\circ C$ на четыре с половиной порядка для KCl и на четыре порядка для твердых растворов эквимольного состава.

Электропроводность облученных протонами кристаллов при переходе к температуре $111^\circ C$ возрастает на три с половиной порядка для KCl и на три с небольшим порядка для эквимольного состава.

Вследствие указанного электропроводность необлученных кристаллов всех составов при $111^\circ C$ оказывается больше электропроводности облученных протонами кристаллов.

Облучение протонами вызывает появление в кристаллах KCl и KBr , а также в их твердых растворах образование дефектов и возникновение перелома в линейном ходе температурной зависимости логарифма электропроводности.

Вследствие возникновения указанного излома происходит пересечение зависимости $\ln \sigma = f(t)$ для облученного и необлученного образцов и двоякого влияния предварительного протонного облучения образцов на электропроводность в области комнатных и повышенных температур.

Температура излома в линейной зависимости $\ln \sigma = f(t)$ для твердых растворов после их облучения и энергия активации при электропроводности для облученных и необлученных кристаллов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав мол. %		Температура °C излома в зависимости	Энергия активации в эв. при электропроводности в интервале температур от 20 до 200°C		
KCl	KBr	$\ln \gamma = f(t)$	для необлученных	для облученных	
				до перегиба	после перегиба
100	0	55	0,85	0,75	1,1
90	10	86	1,0	0,79	1,27
50	50	70	0,99	0,93	1,37
10	90	57	1,15	1,0	1,59
0	100	73	0,7	0,87	0,77

По В. В. Куцепаленко электропроводность кристаллов твердых растворов NaCl—KCl после рентгеновского облучения уменьшается относительно сильнее, чем для чистых кристаллов.

Твердый раствор 12% KCl—88% NaCl при комнатной температуре распадается, что сопровождается повышением электропроводности. Облучение распавшегося твердого раствора не изменяет его электропроводности.

После рентгеновского облучения электропроводность кристаллов KCl—понижалась, а KBr—повышалась. Вероятно, поэтому у кристаллов твердых растворов с преобладающим содержанием KCl наблюдалось снижение электропроводности, а у кристаллов с преобладающим содержанием KBr—повышение электропроводности. Особенно эти явления заметно наблюдались после больших доз. В линейной зависимости $\ln \sigma = f(t)$ имеется излом. Температура, при которой происходит этот излом в зависимости и начинается отжиг дефектов, и температура полного отжига смещается с увеличением дозы в сторону больших температур. Для монокристаллов твердых растворов систем KCl—KBr и KCl—NaCl¹⁰² с увеличением дозы рентгеновского облучения уменьшается и после некоторой дозы достигает насыщения.

Энергия активации при электропроводности для твердых растворов больше, чем для чистых компонентов. Электропроводность твердых растворов также больше электропроводности компонентов. Следовательно, электропроводность твердых растворов возрастает за счет значительного увеличения предэкспоненциального множителя по сравнению с исходными компонентами. Предэкспоненциальный множитель увеличивается пропорционально концентрации носителей тока и длине их пробега. Концентрация зарядов в монокристаллах твердых растворов возрастает вследствие увеличения их дефектности.

По [21] предэкспоненциальный множитель в выражении для электропроводности $\sigma_0 = N \frac{va^2}{KT}$, где N —число ионов в 1 см³, a —параметр решетки и v —частота перескоков ионов из одного узла в другой. По этим данным частота перескоков v у твердых растворов значительно возрастает.

По данным К. А. Водопьянова и Г. П. Патаховой, для монокристаллов твердых растворов систем RbCl—KCl , NaCl—NaBr , KJ—KBr , диэлектрические потери на высокой частоте $\lambda = 30 \div 600$ м, при комнатной температуре имеют максимум в области эквимольных составов. С понижением температуры плавления монокристаллов и уменьшением устойчивости соединения возрастает угол потерь.

Микротвердость и другие свойства твердых растворов

В кристаллах твердых растворов возникают значительные внутренние напряжения, вызывающие изменение их механических свойств и растрескивание.

Расширение экситонных полос, измеренное из смещения ультрафиолетового края поглощения, самое большое наблюдалось для состава $\text{KCl—KBr} = 2:1$. Возможно, что это указывает на наличие ближнего порядка в кристаллах KCl—KBr . Микротвердость, плотность дислокаций, электрическая прочность, теплота образования являются не аддитивными характеристиками от состава для монокристаллов твердых растворов системы KCl—KBr с максимумом характеристики в области эквимольного состава.

Микротвердость монокристаллов твердых растворов системы KCl—KBr в зависимости от состава изменяется по кривой с максимумом при эквимольном составе.

После облучения протонами $7,6 \cdot 10^{14}$ протон/см² с энергией 4,8 Мэв микротвердость кристаллов всех составов возрастает.

У чистых кристаллов KCl и KBr увеличение микротвердости приблизительно на 50% соответственно, а у кристаллов эквимольного состава 27%.

Е. К. Завадовская и В. В. Куцепаленко наблюдали возрастание микротвердости и уменьшения длины лучей фигур травления дислокаций вокруг индентора у чистых кристаллов после их облучения γ -лучами Co^{60} , рентгеновскими лучами и электронами.

Облучение монокристаллов твердых растворов KCl—KBr и NaCl—KCl сопровождается увеличением их микротвердости и уменьшением длины лучей фигур травления. Эти изменения меньше, чем изменения тех же величин для чистых кристаллов. Изменение предела текучести кристаллов твердых растворов после их облучения нейтронами 10^{11} см⁻² и рентгеновскими лучами дозами до 10^4 рентген не наблюдалось.

А. А. Ботаки исследовал зависимость модуля Юнга от состава твердых растворов ультразвуковым методом. Зависимость модуля Юнга от состава твердых растворов имеет вид отрицательной неаддитивности для твердых растворов систем KCl—KBr и NaCl—NaBr с минимумом, приходящимся на область составов близких к эквимольному. Наибольшие понижения величины модуля Юнга наблюдаются для системы NaCl—NaBr , которая отличается большей теплотой образования и меньшей устойчивостью.

Пробивное напряжение монокристаллов твердых растворов

Электрический пробой щелочно-галогидных кристаллов является электронным процессом. По представлениям А. А. Воробьева и Г. А. Воробьева, в толстых слоях пробой происходит вследствие ударной иони-

зации, начинаемой одним электроном, а в очень тонких кристаллах является многолавинным процессом.

Для развития ударной ионизации и лавины электронов существенным является среда, в которой развивается этот процесс, предшествующий пробоем. Нарушение регулярности кристаллической решетки введением растворенных ионов, последующий распад твердого раствора и выпадение фаз, возникновение границ блоков нарушает регулярность структуры, увеличивает тепловое сопротивление при движении фононов, уменьшает скорость звука.

В наших прежних работах высказывалось предположение, что нарушение регулярности решетки может существенно препятствовать движению электронов малых энергий, препятствовать накоплению ими энергии, необходимой для ударной ионизации и развитию предпробойных явлений.

Распадающиеся твердые растворы, в которых возможны различные степени нарушения однородности структуры и непрерывности переходов, представляют большой научный интерес для изучения условий движения электронов. Исследования электрической прочности монокристаллов твердых растворов, проведенные ранее Хиппелем, А. М. Трубицыным, Л. Н. Кислиной, проводились в разных условиях, это затрудняет сравнения и анализ их результатов.

Хиппель пробивал на постоянном напряжении монокристаллы твердых растворов системы $KCl-KBr$ с увеличением содержания до 20 мол % KBr прочность растет. При дальнейшем увеличении содержания KBr (20—80 %) пробивное напряжение изменяется нерегулярно по ломанной линии. Такой ход зависимости, возможно, определен распадом твердых растворов.

А. М. Трубицын, А. Н. Кислина для нормализации условий монокристаллы $KCl-KBr$ перед пробоем отжигали в продолжение 4 часов при температуре на 60—100° С ниже температуры плавления.

Измеренное на фронте одиночного импульса пробивное напряжение отоженных и неотоженных кристаллов изменялось по кривой с минимумом в области эквимольного состава.

При измерении пробивного напряжения монокристаллов других систем также не были установлены общие закономерности изменения прочности с составом.

В опытах Г. А. Воробьева, Е. К. Завадовской и Т. Кочербасева обращено внимание на нормализацию условий опыта, нормализацию образцов. Образцы отжигались 10 часов при температуре, составляющей 75 % от температуры плавления. Толщина образца составляла 0,1 мм.

Для образцов, изготовленных из одного блока, измерялись микротвердость, пробивное напряжение на фронте одиночного импульса длительностью $4 \cdot 10^{-6}$ сек., плотность и прочее.

Совокупность измерений позволяет сделать заключение о состоянии распада твердого раствора и некоторых других физических свойствах пробиваемых кристаллов.

Измерение пробивного напряжения для неотоженных образцов производилось через 2—3 суток их хранения после выращивания, а отоженных через 5—6 суток.

Химический состав образца определялся с помощью потенциометрического титрования.

Пробивное напряжение для неотоженных образцов систем $KCl-KBr$ при малых содержаниях 10—20 % второй компоненты значительно ниже пробивного напряжения компонент.

Наименьшее пробивное напряжение имеют монокристаллы составов 14 мол % КВг в КСІ и 18% КСІ в КВг. При дальнейшем возрастании содержания второй компоненты растет и пробивное напряжение, достигая максимума в области 30—40% КВг в КСІ.

Существенно важным представляется наблюдаемая корреляция между электрической прочностью, блочностью и плотностью дислокаций в кристаллах твердых растворах. Дислокации представляют геометрическое нарушение однородности кристалла неизменного химического состава. Т. Кочербаев, сопоставляя зависимость от состава плотности дислокаций, измеренных М. Н. Трескиной с пробивным напряжением кристаллов того же состава, пришел к заключению, что нарушение геометрической регулярности структуры уменьшает электрическую прочность, в то время как введение примесей, образующих твердый раствор, повышает электрическую прочность.

Необходимо эту закономерность проверить на одних и тех же кристаллах.

В настоящее время пока еще нельзя сделать надежных выводов в зависимости пробивного напряжения монокристаллов твердых растворов от состава, так как эта зависимость осложняется влиянием состояния макроструктуры, дислокаций, мозаичности и других, не учитывающихся в проводившихся измерениях факторов, влияющих на пробивное напряжение.

По данным Кочербаева, изменение дефектности твердых растворов, наступающей в них в результате хранения образцов (в течение 5 месяцев) и облучения протонами дозами от $1 \cdot 10^{14}$ прот/см² до $6 \cdot 10^{14}$ прот/см², вызывает уменьшение электрической прочности кристаллов КСІ, КВг и их твердых растворов. Понижение электрической прочности в результате старения образцов составляет от 5% до 12% в отношении свежих образцов в зависимости от их состава. Наименьшее изменение электрической прочности наблюдается для эквимольного состава.

Снижение электрической прочности после облучения протонами составляет для кристаллов КСІ — 49,8%, для КВг — 58% и твердого раствора 30 моль % КВг в КСІ 58%. Приведенные данные можно рассматривать пока как ориентировочные в отношении численных данных. Отмечаем наличие понижения электрической прочности, наступающее в щелочно-галлоидных кристаллах и их твердых растворах после облучения протонами. Исследования продолжаются.

Общие выводы по закономерностям твердых растворов щелочно-галлоидных соединений

1. В зависимости от состава твердого раствора щелочно-галлоидных соединений, находящихся в стабильном состоянии, по кривой с максимумом изменяются в некоторых случаях теплота образования, давление истечения, микротвердость, ширина F -полосы поглощения, электропроводность, электрическая прочность, диэлектрические потери.

2. От указанных концентрационных зависимостей различных характеристик часто наблюдаются отклонения, частично, вероятно, связанные с нетвердо установленными условиями опыта и большой зависимостью характеристик от состояния распада твердого раствора.

3. Некоторые свойства кристаллов твердых растворов приблизительно аддитивно линейно изменяются от состава твердых растворов. К их числу относятся: коэффициент преломления, коэффициент ослабления рентгеновских лучей, β -излучения, параметр решетки.

4. Свойства кристаллов твердых растворов изменяются при старении. Скорость старения определяется условиями и теплотой растворения, являющейся мерой устойчивости твердого раствора. Наиболее быстрое старение и выделение тепла происходит первые два месяца хранения кристалла при комнатной температуре.

5. Некоторые физические свойства монокристаллов твердых растворов определяются теплотой, поглощенной при их образовании. С уменьшением теплоты поглощенной при образовании твердого раствора растет его устойчивость против распада, электрическая и механическая прочность, температура плавления, теплопроводность, уменьшается твердость, температурный коэффициент расширения, отклонение от аддитивного значения плотности и молекулярной концентрации. Для характеристик твердых растворов, величина которых изменяется от состава по кривой с максимумом, наибольшие изменения приходятся на эквимоларные составы, при образовании которых запасается наибольшее количество тепла.

Теплота образования растет с увеличением дефектности решетки, в которой запасается энергия при образовании твердого раствора.

6. Структура решетки монокристаллов твердых растворов характеризуется хаотическим распределением растворенных ионов, наличием дефектов типа внедренных ионов, вакансий (дефектов Я. И. Френкеля) пор, блоков и дислокаций.

Плотность дефектов, уменьшающих плотность кристалла, является максимальной для эквимоларных составов. Плотность дислокаций изменяется по сложной кривой с максимумами в области малых концентраций и размытым минимумом в области эквимоларного состава.

7. Теория твердых растворов строится по образцу теории ионных решеток для определения основной характеристики изменения потенциальной энергии системы при образовании устойчивого твердого раствора характеризующего минимума энергии взаимодействия. Отдельно строится теория теплопроводности, температурного расширения кристаллов и другое.

8. При облучении твердых растворов в них возникают радиационные нарушения, в которых запасается энергия. Так как структура твердых растворов имеет дефекты и в системе уже содержится избыточная, запасенная энергия, то относительное изменение плотности запасенной энергии в кристаллах твердых растворов будет меньше, чем в кристаллах компонентов, и соответственно изменение свойств кристаллов твердых растворов, определяемых величиной запасенной энергии при облучении, будет меньше, чем у кристаллов компонентов.

Существенными трудностями в установлении закономерностей изменения свойств твердых растворов является недостаточная степень очистки исходных препаратов, неопределенность химического состава кристаллов, большая чувствительность свойств кристаллов твердых растворов к присутствию многовалентных ионов. Все, это затрудняет сравнение результатов исследований. Необходимо нормализовать исследование свойств кристаллов твердых растворов, иметь образцы необходимой высокой химической очистки.

Производить измерение свойств кристаллов, получивших одинаковую поглощенную дозу данного излучения или имеющих одинаковую плотность центров окраски, при одинаковых T/θ , где T — температура опыта, а θ — дебаевская температура или $T/T_{пл}$, $T_{пл}$ — температура плавления.

В последние годы увеличился интерес к изучению свойств твердых растворов щелочно-галогидных соединений. Появляются работы по ис-

следованию некоторых свойств. Все эти исследования имеют существенные недостатки, так как они рассматривают твердые растворы в условиях исследования как не распадающиеся и не изменяющие своих свойств. Между тем, как это можно показать, часто изучаемые составы в условиях опыта или распадались, или старели, что не учитывалось исследованиями.

В опытах со сплавом щелочно-галоидных соединений следует заимствовать богатую практику исследования свойств сплавов металлов, в которых учитывается кинетика свойств и процессов.

Напомним, что теория металлических сплавов и тугоплавких керамических начиналась с изучением свойств сплавов щелочно-галоидных соединений.

Теперь уместно более богатую практику теории металлических сплавов привлечь для разработки теории сплавов щелочно-галоидных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Аносов и С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., издательство АН СССР, стр. 516—517, 1947.
2. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. М.—Л., изд. АН СССР, стр. 189, 1940.
3. Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный. Собрание избранных работ, т. 1, ОНТИ, стр. 186, 1938.
4. Зейтц F. Rev. Mod. Phys. 26, 7, 1954.
5. А. Х. Коттрел. Структура металлов и сплавов. Metallurgizdat. стр. 134, 1959.
6. Э. В. Козлов, Л. З. Попов. ДАН СССР, 152, 595, 1963.
7. Е. К. Завадовская, М. Н. Трескина. Известия высших учебных заведений «Физика», 2, 55, 59, 1961.
8. М. С. Иванкина. Диссертация «Физико-химические свойства и теплота образования твердых растворов щелочно-галоидных соединений», Томск, 1959.
9. А. Н. Кислина. Диссертация. «Исследование некоторых физико-химических свойств монокристаллов твердых растворов щелочно-галоидных солей и их изменения при старении», Томск, 1956.
10. И. Я. Мелик-Гайказян, М. Н. Трескина, Е. К. Завадовская. Оптика и спектроскопия, IX, 6, 782. Изд. АН СССР, 1960.
11. A. Smakula, N. Maupard, A. Rupucci, y. Appl. Phys. 33, 1, 453. 1962.
12. Haveny. Report of the Bristol Conf. on Defekts in Crystals Solids, 1954, London. P. 261, 1955.
14. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллов. кн. 2, Изд. Томского университета, Томск, 1961, § 42, стр. 8—20. § 49, стр. 54.
15. В. У. Dick, J. App. Phys. 33, 9, 2815, 1962.
16. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллов. кн. 2, изд. Томского университета, Томск, 1961, стр. 42, 45.
17. I. Miessner, H. Pick. Zs. Phys. 134, 604, 1953.
18. И. Я. Мелик-Гайказян и Д. И. Вайсбурд. Известия вузов, «Физика».
19. R. A. Reitz, W. A. Butler, I. R. Braundenberg chem. Phys. 37, 1893, 1962.
20. E. E. Scheiger. Diss. Faraday Soc. 31, 176, 1961.
21. В. Мотт и Р. Герни. Издательство иностранной литературы, Москва, 1960.