

**ИЗМЕНЕНИЕ ПЕРИОДА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $KCl-KBr$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ
ТЕМПЕРАТУРЫ, ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ
И ВРЕМЕНИ ХРАНЕНИЯ**

В. Е. АВЕРИЧЕВА, В. Н. СУСЛОВА

Период кристаллической решетки является одной из характеристик, отражающих структуру твердого тела и изменяющихся в зависимости от различных физических воздействий на кристалл, например механических, тепловых, радиационных. Период решетки кристаллов увеличивается с повышением температуры, однако тепловое движение атомов в кристалле не может быть сведено лишь к тепловым колебаниям и связанному с ним тепловому расширению [1]. При высоких температурах становится интенсивным испарение, возникают нарушения правильной структуры реального кристалла в виде подвижных вакансий, число которых с ростом температуры увеличивается. Вакансии могут коагулировать, образуя микрополости. Образование микрополостей приводит к увеличению макроскопического объема тела, но не должно бы изменить среднего межатомного расстояния. Изменение периода решетки с ростом температуры в большей степени отражает тепловое расширение кристалла, создающее условия, при которых правильное расположение атомов становится неустойчивым. На примере трехатомной модели Я. И. Френкель [1] показал, что правильное расположение атомов существует лишь в случае, когда межатомное расстояние не превышает определенного значения. При приближении межатомного расстояния к этому предельному значению и при превышении его положение атома в средней точке между двумя соседними атомами становится неустойчивым. Тепловое расширение облегчает и ускоряет ликвидацию дальнего порядка в кристалле, при достижении температуры плавления дальний порядок в расположении атомов разрушается, вещество переходит в жидкое состояние.

Для изучения процесса перехода твердого тела в жидкое состояние представляет интерес исследование явления теплового расширения и измерение периода кристаллической решетки при температурах, близких к температуре плавления. Однако число работ, посвященных подобным измерениям для щелочно-галогенидных соединений, мало, что, видимо, определяется серьезными экспериментальными трудностями.

Изменение периода решетки твердых растворов щелочно-галогенидных соединений в зависимости от состава было изучено только для небольшого числа систем [2—5] и только при комнатных температурах.

Нами измерены периоды решетки твердых растворов системы $\text{KCl}-\text{KBr}$ при высоких температурах. Использована высокотемпературная камера, сконструированная В. Г. Кузнецовым с А. А. Мочаловым [6] и изготовленная в мастерских ИОНХ"а им. И. С. Курнакова АН СССР. Она позволяет проводить рентгенографирование образца при контролируемой заданной высокой температуре вплоть до температур плавления щелочно-галогидных соединений. Образец в виде иглы толщиной 0,5 мм выкалывался из монокристалла твердого раствора, выращенного по методу Киропулоса. Рентгенографирование проводилось на установке УРС-55а на излучении K_{α} Cu при анодном токе в 12 мА и анодном напряжении 42 кВ.

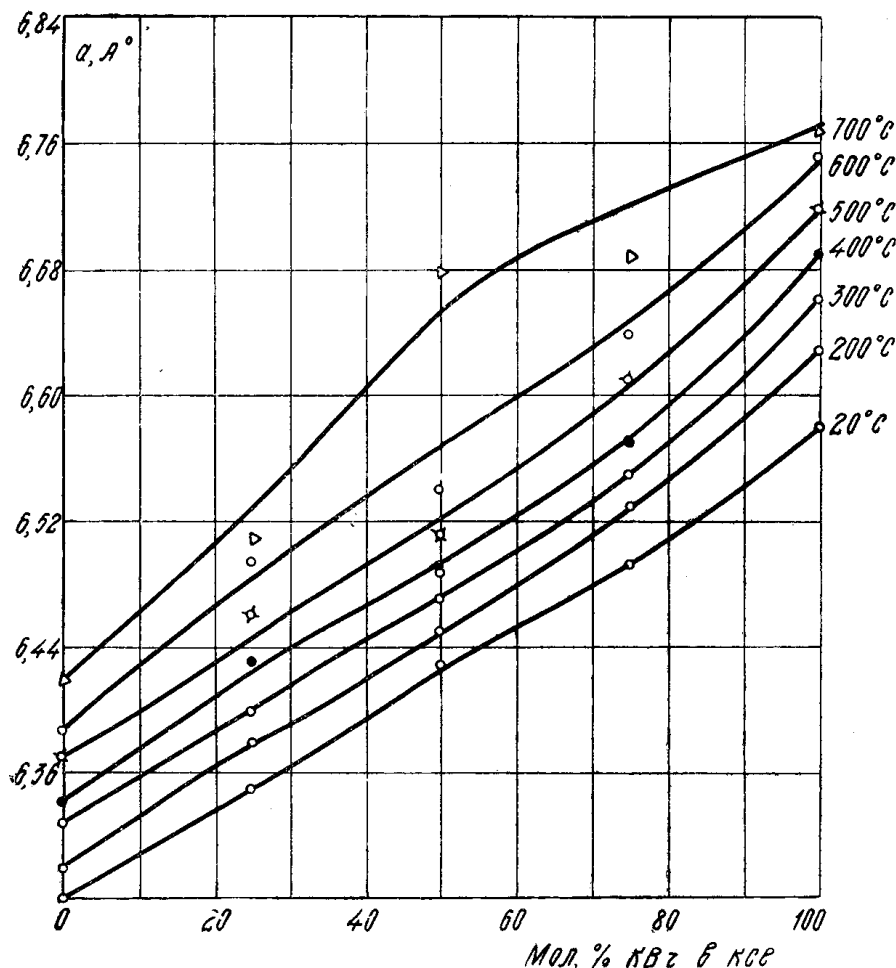


Рис. 1. Изменение периода решетки твердых растворов $\text{KCl}-\text{KBr}$ в зависимости от состава при высоких температурах.

Время экспозиции составляло от 40 мин. до 1,5 час., температура образца измерялась термпарой с точностью до 10° . Диаметр кассеты рентгеновской камеры составлял 85, 95 мм. Пленка в камере размещена по асимметричному способу.

На рентгенограммах фиксировались линии отражения, соответствующие максимальным брэгговским углам до 78° при температурах $t < 400^\circ\text{C}$ и до 50° при $600-700^\circ\text{C}$. При температурах до 300°C период решетки вычислялся по линиям двух дублетов K_{α_1} и K_{α_2} . При более высоких температурах дублетные линии на рентгенограммах исчезали

или оказывались настолько малой интенсивности и размытыми, что измерения становились невозможными. В таких случаях период подсчитывался по последним четким линиям рентгенограммы, что значительно снижало точность измерения периода решетки. При $t < 400^\circ\text{C}$ период измерен с погрешностью $\Delta a = \pm 0,002 \text{ \AA}$, при $t > 400^\circ\text{C}$ ошибка возрастала до $\pm 0,005 \text{ \AA}$, а при 700°C достигала значения в $\pm 0,01 \text{ \AA}$, т. е. составляла 0,16%. Ошибки измерения обусловлены, главным образом, размытием интерференционных линий и уменьшением их интенсивности, что, конечно, неизбежно вследствие теплового колебания ионов решетки кристалла. Значения периода решетки KCl, KBr и их твердых растворов при различных температурах указаны в табл. 1.

Таблица 1

Значения периода решетки твердых растворов системы KCl—KBr
при различных температурах

Температура Хим. состав (моляр- ные %)	20° C	200° C	300° C	400° C	500° C	600° C	700° C
KCl	6,280	6,300	6,330	6,344	6,369	6,392	6,419
75% KCl в KBr	6,350	6,382	6,405	6,429	6,459	6,498	6,513
50% KCl в KBr	6,428	6,452	6,468	6,488	6,514	6,543	6,680
25% KCl в KBr	6,491	6,526	6,552	6,573	6,610	6,640	6,690
KBr	6,580	6,630	6,660	6,690	6,725	6,750	6,770
Ошибка измерения Δa (А)	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	0,01
Наибольший угол отражения θ	74°-78°				50°-70°		48°

Общая тенденция изменения периода решетки твердых растворов KCl—KBr с изменением температуры такова: при комнатной температуре в первом приближении выполняется закон Вегарда, при повышении температуры значения периода решетки твердых растворов несколько меньше аддитивного значения, однако при температуре в $600^\circ\text{—}700^\circ\text{C}$, когда устойчивость кристаллической решетки заметно снижается, период решетки твердых растворов становится больше, чем аддитивное значение. Отклонение от аддитивности превышает величину погрешности измерения периода. Вычислить температурный коэффициент расширения кристаллов при высоких температурах не представляется возможным, так как ошибка измерения периода превышает ту (0,03%), которая допустима при определении α рентгенографическими методами [7].

Расширение решетки, увеличение макроскопического объема кристалла может произойти и вследствие воздействия различных ионизирующих излучений.

Систематические исследования по влиянию ионизирующих излучений на период решетки щелочно-галогидных соединений, и тем более их твердых растворов, необходимы в связи с решением общей задачи о взаимодействии излучений с твердым телом.

Наиболее полные исследования по влиянию воздействия излучений на параметр кристаллической решетки проведены на кристаллах LiF, облученных нейтронами [8, 9]. Замечено, что с изменением дозы в интервале $5 \cdot 10^{16} \div 3 \cdot 10^{19} \frac{\text{нейтрон}}{\text{см}^2}$ период решетки сначала увеличивается, а затем, после достижения дозы $3 \cdot 10^{17} \frac{\text{нейтрон}}{\text{см}^2}$, уменьшается, т. е. начинается сжатие кристаллов.

На кристаллах других соединений подобные исследования почти не проводились. Однако в работе Берри [10] приведены результаты измерений периода решетки KCl при воздействии на кристалл мягкого рентгеновского излучения трубки с антикатодом из Ni. Облучение производилось пучком лучей с интенсивностью в центре его в $19 \frac{\text{рентген}}{\text{сек}}$. Изменение периода решетки происходит только в течение первого часа воздействия рентгеновских лучей и составляет $\frac{\Delta a}{a} = 10^{-5}$. Заметного изменения размеров решетки при увеличении времени воздействия рентгеновских лучей от 1 до 20 часов не обнаружено.

В связи с исследованиями о влиянии ионизирующих излучений на структуру поверхностного слоя кристаллов твердых растворов KCl—KBr мы провели целый ряд измерений периода решетки кристаллов некоторых составов этой системы, подвергнутых воздействию разных видов излучений.

Нами замечено увеличение периода решетки предварительно отожженных кристаллов KCl после воздействия на них рентгеновского $\text{Cu } K_{\alpha}$ излучения длительностью до 2-х часов. Относительное изменение периода составляет величину $\frac{\Delta a}{a} = 10^{-4}$ и превышает ошибку измерения,

которая в среднем равна $\pm 0,0003 \text{ \AA}$. Измерения проведены на установке УРС-55а в камере РКЭ при комнатных температурах. Испытуемые образцы готовились в виде пластин, выколотых из монокристаллов.

Увеличение периода предварительно отожженных кристаллов KCl обнаруживается и после воздействия на них пучка протонов с энергией 4,5 Мэв общей дозой $10^{16} \frac{\text{протон}}{\text{см}^2}$ (облучение проведено на циклотроне

НИИ ТПИ). Увеличение периода решетки Δa не превышает $0,001 \text{ \AA}$.

Подобное увеличение периода решетки не обнаружено на кристаллах эквимольного твердого раствора KCl—KBr и KCl, которые перед облучением протонами не подвергались предварительному отжигу.

Период решетки неотожженных кристаллов эквимольного твердого раствора KCl—KBr при воздействии на них излучения от Ra— α —Ве источника с активностью по нейтронам $4,8 \cdot 10^6 \frac{\text{нейтрон}}{\text{сек}}$ и по γ -излучению

в $10 \frac{\text{рентген}}{\text{мин}}$ (средняя энергия $E_{\gamma} = 2 \text{ Мэв}$) с общей дозой $10^{11} \frac{\text{нейтрон}}{\text{см}^2}$ не изменяется.

Однако характер интерференционных линий отражения отличается для кристаллов эквимольного твердого раствора, облученных протонами и нейтронами указанных выше доз. Уменьшение интенсивности рентгеновских линий и расширение их обнаружено только на твердых

растворах, подвергавшихся действию пучка протонов. Подобный эффект обнаружен и для исследованного нами твердого раствора состава 75 мол % KCl в KBr.

На рис. 2. приведены фотометрические кривые $\log \frac{I(x)}{I_0}$ рентгеновских линий дублета, соответствующего отражению от плоскости (800) для кристаллов состава 50 и 75 мол % KCl и KBr. На каждом графике для сравнения совмещены кривые, относящиеся к облученному и необлученному кристаллам. Как видно из графиков, заметно снижается величина максимума относительной интенсивности и усиливается фон на рентгенограммах, полученных от облученных образцов.

В литературе [11] описаны многочисленные опытные факты, указывающие на изменение интенсивности интерференционных линий на рентгенограммах деформированных металлов, но единого толкования причин, вызывающих эти изменения, до сих пор нет.

Предполагается [11], что изменение интенсивности интерференционных линий может быть вызвано наличием статических смещений, т. е. тем, что смещаются центры тепловых колебаний атома, а величина амплитуды их колебаний около этих центров сохраняется. С другой стороны, тот же эффект в изменении интенсивности интерференционных линий получится и в случае, если статические искажения отсутствуют, а изменилась лишь характеристическая температура Θ и сила межатомных связей. Это значит, что при данной неизменной температуре вещества изменился спектр частот упругих колебаний, причем центры колебаний сохраняют свое положение. В обоих случаях среднее значение параметра решетки у деформированных образцов не меняется по сравнению с образцами недеформированными.

Опираясь на это объяснение, мы, очевидно, можем сказать, что деформация и облучение протонами должны вызывать в кристалле одинаковые остаточные изменения, которые в свою очередь приводят к одинаковым дифракционным эффектам при отражении рентгеновых лучей от деформированных и облученных протонами кристаллов.

Подобный вывод сделан Е. В. Колонцовой [12] на основании анализа диффузных максимумов при рассеянии рентгеновских лучей на деформированных и облученных нейтронами (дозой $10^{18} \frac{\text{нейтр}}{\text{см}^2}$) кристаллах LiF.

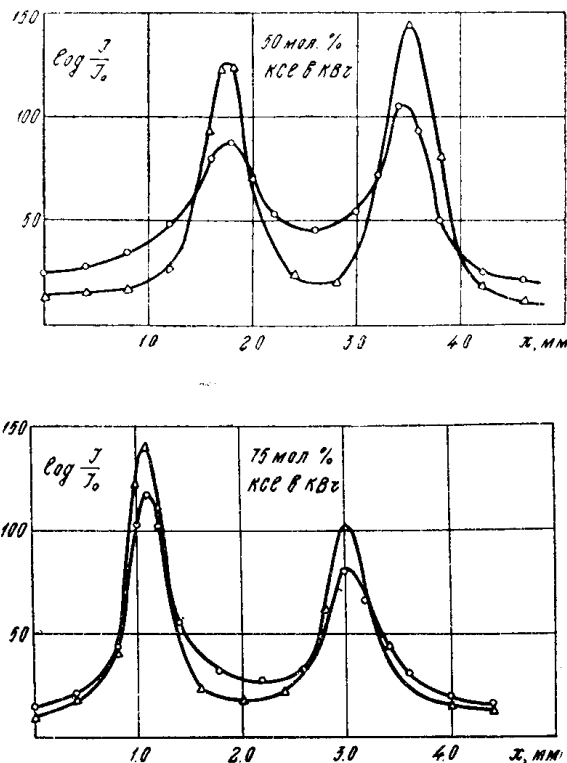


Рис. 2. Фотометрические кривые относительной интенсивности рентгеновских линий, соответствующие необлученному (Δ) и облученному ($\circ$) кристаллам.

Мы можем качественно проследить за изменением интегральных интенсивностей соответствующих интерференционных линий, зафикси-

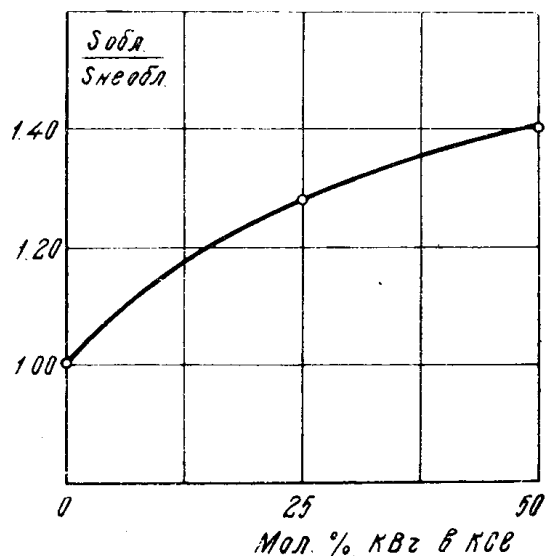


Рис. 3. Зависимость отношения $\frac{S_{obl}}{S_{neobl}}$ от состава твердого раствора KCl—KBr.

рованных в наших опытах на рентгенограммах от облученных и необлученных твердых растворов одного состава. Обозначим отношение

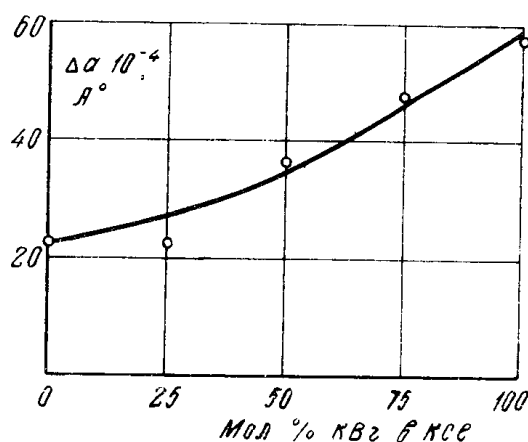


Рис. 4. Зависимость изменения периода решетки Δa от состава твердого раствора KCl—KBr.

$$\frac{\int I_{obl}(x) dx}{\int I_{neobl}(x) dx} = \frac{S_{obl}}{S_{neobl}},$$

где S_{obl} и S_{neobl} — площади, ограниченные осью абсцисс и кривой интенсивности для облученного и необлученного образцов соответственно.

Величина этого отношения в какой-то мере позволяет составить представление о степени искажения поверхности облученного протонами кристалла. Изменение отношения $\frac{S_{obl}}{S_{neobl}}$ в зависимости от химического состава показано на рис. 3, откуда видим, что

наиболее сильные искажения решетки, обуславливающие диффузное рассеяние рентгеновых лучей, наблюдаются при воздействии пучка протонов на эквимоллярный твердый раствор.

Заметное изменение периода решетки твердых растворов KCl—KBr происходит со временем хранения образцов после их выкалывания из монокристаллов. На всех исследованных образцах через 1,5÷2 месяца хранения их при комнатной температуре замечено уменьшение периода от a_0 (период решетки в поверхностном слое свежесколотого образца) до a . В течение этого промежутка времени период приближается к уста-

новившемуся значению. Уменьшение постоянной решетки $\Delta a = a_0 - a$ изменяется с составом твердого раствора, увеличиваясь с содержанием КВг в КСl (рис. 4).

Выводы

1. Замечено увеличение периода решетки отоженных кристаллов КСl после облучения их протонами и рентгеновскими лучами. На неотоженных кристаллах КСl изменения периода при тех же условиях не наблюдаются.

2. Наблюдается ослабление интенсивности интерференционных линий на рентгенограммах от облученных протонами кристаллов твердых растворов КСl—КВг по сравнению с необлученными (особенно на эквимольном составе), что указывает на изменение структуры поверхностного слоя под влиянием облучения.

3. Заметное изменение периода решетки твердых растворов КСl—КВг происходит со временем хранения образцов после их выкалывания из монокристаллов, что, по-видимому, вызвано деформацией поверхностного слоя образца при раскалывании и последующем возвращении системы к равновесному состоянию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. ГИФМЛ, 1958.
2. E. T. Teatum and Smith. Journ. of Physical Chemistry. V. 61, 1957.
3. А. Н. Кислина. Труды СФТИ, в. 35, 1956.
4. А. Н. Кислина. Изв. ТПИ, 91, 1956.
5. М. С. Иванкина. Кандидатская диссертация, Томск, 1959.
6. В. Г. Кузнецов. Ж. Н. Х., I, №7, 1956.
7. В. В. Зубенко, М. М. Уманский. Кристаллография, I, в. 4, 1956.
8. Мейер, Перио, Жигон, Турнари. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, т. 7, М., ГНТИ химической литературы, 1958, стр. 786.
9. R. E. Smolman and B. M. Willis. Philos. Mag., 2, 1018, 1957.
10. C. R. Berry. Phys. Rev., V. 98, 4, 1955, p. 934—936.
11. Г. Ф. Косолапов. Рентгенография. 1962.
12. Е. В. Колонцова. Действие ядерных излучений на материалы. Изд. АН СССР, 1962.