

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVI

1967 г.

Вып. 6

УДК 541.573 : 54-162

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

*A. A. Воробьев*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1065
II. Энергия кристаллической решетки и поверхностная энергия ионных кристаллов	1069
III. Корреляция между свойствами ионных кристаллов и энергией решетки	1073
IV. Запасенная энергия в ионных кристаллах	1077
V. Растворение и испарение галогенидов щелочных металлов	1079
VI. Полупроводниковые (электронно-дырочные) свойства ионных кристаллов и их химический состав	1084

### 1. Введение

При разработке новых материалов с заданными свойствами необходимо знать зависимость свойств различных типов химических соединений от их состава. Такая задача отрабатывается на соединениях несложного, известного состава и структуры с последующим переносом найденных закономерностей на материалы сложного состава, используемые в производстве.

Классическая теория ионных решеток удовлетворительно объясняет ряд физических свойств ионных кристаллов, как то коэффициент всестороннего сжатия, поляризумость, диэлектрическую проницаемость, распространение волн, спектр собственных колебаний ионов и т. п., и дает практически применимые формулы для их определения. Однако пока нет единой теории, объясняющей с единой позиции зависимость термических, механических, оптических и электрических свойств твердого тела от его состава.

Теоретически удовлетворительно объясняются некоторые свойства кристаллов, не связанные с нарушением их сплошности, но нет единой теории, объясняющей механическое разрушение кристаллов, плавление или электрический пробой, и позволяющей строго, без допущений, вычислять величину прочности, удовлетворительно совпадающую с практически измеряемой.

Прежде разрабатывались теории отдельных свойств твердого тела, как правило, вне связи друг с другом, например теория теплоемкости или теория электрического пробоя, а также теория упругих свойств кристаллов вне связи с химическим составом тела. Такие явления как электронная и ионная электропроводности, потери, пробой, диффузия и т. п. были вне круга вопросов, относящихся к теории твердого тела.

Сопоставление свойств кристаллов и установление между ними связи и зависимости свойств от состава является необходимым этапом в разработке единой теории твердого тела.

Корреляции между различными свойствами ионных кристаллов часто были предметом обсуждения.

Курнаков<sup>1</sup> рекомендовал оценивать динамику изменения свойств вещества, наблюдая изменение, по крайней мере, двух каких-либо его параметров, так как одно свойство может оказаться нечувствительным к рассматриваемому воздействию в данных условиях.

Для органических соединений и полимеров установлены простые корреляции между составом и структурой соединения и его физическими свойствами.

По теории строения органических соединений Бутлерова, физические свойства веществ зависят от их состава и строения. Например, в одном гомологическом ряду предельных углеводородов с увеличением молекулярного веса растет температура кипения; повышается и температура плавления с увеличением числа атомов в молекуле, растет удельный вес углеводородов при температуре кипения<sup>2, 3, 4</sup>.

Установлены особенности структур мономеров, из которых могут быть получены полимеры с определенными свойствами. Например, известно, что введение фтора ведет к повышению тепловой и химической устойчивости полимерных молекул, в то же время иногда снижается их радиационная стойкость. При большем содержании в молекуле полимера циклических группировок, состоящих из бензольных колец, повышается тепловая и радиационно-химическая стойкость полимеров. По указанным причинам в химии полимеров интенсивно разрабатываются способы получения полимерных молекул, максимально обрамленных атомами фтора или содержащих максимально допустимое количество группировок с бензольными кольцами.

Изучение свойств ионных кристаллов и зависимости от их состава и структуры представляет практический интерес для описания неорганических материалов вообще и особенно керамических материалов и стекол. Регулируя состав и обработку керамической массы, можно получать материалы различной физической структуры. Керамические материалы в зависимости от их состава и структуры имеют различные механические, термические и электрические свойства. Закономерности, определяющие связь между составом, структурой и свойствами керамических материалов, изучены недостаточно.

Керамические материалы представляют многофазную систему, включающую кристаллическую, аморфную и газовую (поры) фазы. Состав, строение и количественные соотношения фаз сложно определяют свойства керамических материалов.

Кристаллическая фаза во многом определяет физические свойства керамических материалов. Это вызывает большой практический интерес к изучению свойств ионных кристаллов. Кристаллическая фаза представляет собой химические соединения или твердые растворы компонентов, входящих в состав многих керамических материалов.

Исключительно высокие диэлектрические свойства обнаружены у керамических материалов, полученных на основе шпинели благородной ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ), форстерита ( $2MgO \cdot SiO_2$ ), периклаза ( $MgO$ ), перовскита ( $CaO \cdot TiO_2$ ), клиноэнстатита ( $MgO \cdot SiO_2$ ) и др.

Ионные кристаллы получили разнообразное практическое применение, например, для изготовления оптических систем, в кристаллических счетчиках, усилителях и т. п. Изучение свойств ионных кристаллов должно помочь в понимании основных свойств электротехнических, жаропрочных, строительных и других керамических материалов, связи между составом и свойствами материалов и дать научные обоснования для выбора их состава и обработки.

Твердое тело представляет собой квантовомеханическую систему многих сильно взаимодействующих между собой частиц. В твердом теле

частицы в значительной мере утрачивают свои индивидуальные свойства, а вместе с тем система частиц получает новые коллективные свойства, характеризующие твердое тело. Основные свойства твердого тела определяются его химическим составом, физической структурой и внешними условиями. Энергия взаимодействия между частицами, образующими твердое тело, от которой зависят его физические свойства, определяется положением в системе Д. И. Менделеева элементов-компонентов, входящих в соединение.

Интересно исследовать зависимость физических свойств простейших ионных кристаллов от положения компонентов в системе Д. И. Менделеева, их атомного веса и номера. Связь между частицами в кристаллах наиболее полно выражается величиной энергии, которую необходимо затратить для того, чтобы развести ионы на бесконечно большое расстояние друг от друга. Эта величина называется энергией кристаллической решетки.

Выбор объектов исследования ранее проводили без учета общности и различия свойств катионов и анионов и периодичности изменений их параметров. Это затрудняло сопоставление результатов, полученных разными исследователями, которые к тому же часто проводили измерения не в одинаковых условиях.

Сопоставление результатов, полученных разными авторами, в частности, по кинетике различных процессов в ионных соединениях, затруднялось также тем, что исследования обычно производили при одной и той же температуре для соединений различного состава, имеющих разную дебаевскую температуру. В таких случаях кристаллическая решетка разных соединений находится в относительно разных состояниях разрыхления и приближения к состоянию плавления. Вероятно, сопоставление свойств ионных соединений различного состава нужно производить при одинаковой дебаевской температуре или одинаковой относительной температуре  $T_{изм.}/T_{пл.}$ , где  $T_{изм.}$  и  $T_{пл.}$  — температура, при которой производят измерение, и температура плавления кристалла.

Из определившихся тенденций можно отметить попытки обобщения и установления связи свойств ионных соединений с их составом через энергию решетки, свободный объем, ионные радиусы, атомные номера атомов, входящих в соединение и т. п.

В настоящей работе сделана попытка установления корреляций между различными свойствами ионных соединений, причем в качестве характеристики, связанной со свойствами ионных кристаллов, выбрана энергия решетки. Эта термодинамическая характеристика является макроскопической. В теории твердого тела она выражается через ионные радиусы и заряды ионов и, следовательно, связана с микроскопической структурой и составом соединения.

Практически структуры и состав монокристаллов всегда отличаются от идеальных. Было сделано предположение, что дефекты реального кристалла, их концентрация закономерно связаны с величиной энергии решетки<sup>5</sup>.

Ионные структуры имеют плотную упаковку, поэтому движение ионов в кристалле возможно только путем перескоков в соседний вакантный узел. Движение иона в одном направлении путем перескоков сопровождается перемещением вакансии иона в противоположном направлении. Существенной величиной, определяющей процессы смещения ионов и их вакансий из одного положения равновесия в другое, служит энергия активации при перемещении вакансий ионов. Эта величина, как правило, повышается с ростом радиуса иона; исключение составляет ион калия в сильвиине, для перемещения которого энергия активации очень

мала<sup>5</sup>. С уменьшением энергии решетки понижается энергия активации, необходимая для перемещения иона или вакансии из одного положения в соседнее. Этот вывод позволяет сделать заключение о соответствии макроскопического описания процессов через энергию решетки и микроскопического — через энергию активации процессов перемещения ионов и их вакансий в твердом теле.

Между свойствами тел существует внутренняя связь, которая может быть выражена уравнением состояния реального неоднородного твердого тела. Для составления уравнения состояния твердого тела нужно иметь сведения о всех внутренних параметрах системы.

Наблюдаемую корреляцию свойств ионных кристаллов с энергией решетки<sup>5</sup> можно описать термодинамически с помощью выражения для свободной энергии неоднородного тела. Без учета колебаний ядер ионов, свободная энергия идеального кристалла сводится к плотности энергии статистической решетки плюс энергия нулевых колебаний<sup>1</sup>. Уравнение состояния идеального кристалла, дающее зависимость между давлением, объемом, температурой, тепловыми и механическими характеристиками, можно получить из выражения для свободной энергии. Величина свободной энергии при низких температурах определяется значением внутренней энергии, т. е. потенциальной энергией взаимодействия между ионами при 0° К, называемой энергией кристаллической решетки.

Энтропия кристалла, как и некоторые другие его свойства, также связана с энергией решетки. Поэтому величина свободной энергии в линейном приближении выражается через энергию решетки<sup>7</sup>.

В теории кристаллической решетки через величину свободной энергии определяется температурный коэффициент линейного расширения и изотермическая сжимаемость, с которыми связаны другие механические, тепловые, оптические и электрические характеристики кристалла. Следовательно, термодинамически можно устанавливать связь между многими физическими характеристиками твердого тела и изменением его свободной энергии<sup>6</sup>.

Из сказанного выше следует, что зависимость нормальных механических, тепловых, оптических и электрических свойств от свободной энергии можно заменить зависимостью от энергии решетки, которая определяется более просто. Энергия решетки пропорциональна произведению валентностей и обратно пропорциональна сумме ионных радиусов и зависит только от химического состава и структуры. Выражение свойств тел через энергию решетки выражает их зависимость от химического состава.

Величина свободной энергии реального твердого тела существенно отличается от идеального за счет энергии, запасенной в дефектах. Дефектность реальных кристаллов является их свойством. Как и другие свойства, дефектность кристаллов, характеризуемая концентрацией дефектов, имеет корреляцию с энергией решетки. Наличие такой связи при разных условиях измерения может различным образом усложнять зависимость основной характеристики от энергии решетки<sup>8</sup>.

Образование дефектов происходит при поглощении кристаллом энергии и сопровождается увеличением внутренней энергии. Одновременно точечные дефекты повышают конфигурационную энтропию системы. Поэтому при высоких температурах вследствие возрастания энтропии свободная энергия системы может понижаться<sup>9</sup>. Увеличение внутренней энергии в ионной решетке при образовании точечных дефектов растет с концентрацией пар дефектов. Концентрация дефектов растет при деформации, облучении и повышении температуры. Она уменьшается при радиационном и температурном отжигах.

Установление корреляции между различными характеристиками ионных кристаллов через одну величину энергии решетки представляет практический интерес, так как позволяет сравнивать изменение свойств ионных соединений при изменении их химического состава. С помощью одного параметра — энергии решетки — можно удобно классифицировать различные ионные соединения по их свойствам. Зная взаимосвязь между свойствами, по величине энергии решетки можно определять заранее многие практические интересные свойства ионных кристаллов.

## II. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Устойчивость и прочность кристалла зависит от величины сил, действующих между его частицами, и определяемой ими энергии кристаллической решетки. Для ионных кристаллических решеток одного и того же структурного типа энергия связи между частицами определяется химическим составом. Энергия кристаллической решетки служит важным показателем энергетического уровня системы.

В классической теории ионных кристаллов Борна — Маделунга<sup>10, 11</sup> энергия взаимодействия определяется электростатическим взаимодействием между всеми парами ионов. При подсчете энергии взаимодействия учитывается энергия электростатического кулоновского притяжения  $e^2/r$ , (если заряды различных знаков) и силы отталкивания (если заряды имеют одинаковый знак). Затем учитывается энергия сил отталкивания электронных оболочек ионов  $B/r^n$ .

При учете сил притяжения и отталкивания, действующих между катионом и анионом, энергия ионной решетки определяется формулой

$$U = -\frac{N}{2} \left[ \frac{A \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot e^2}{r_0} - \frac{B}{r_0^n} \right] \quad (1)$$

где  $A$  — коэффициент Маделунга, зависящий от структуры кристалла,  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — валентности ионов, входящих в решетку,  $r_0$  — кратчайшее расстояние между центрами разноименно заряженных ионов в решетке;  $n$  — показатель степени в выражении, определяющем потенциал сил отталкивания,  $B$  — зависит от структуры кристалла и строения иона,  $N$  — число ионов в кристалле. Величина силы отталкивания между ионами определяется распределением и числом электронов на внешних оболочках. Для ионов  $\text{Na}^+$ , имеющих на внешней оболочке 8 электронов, показатель  $n$  больше, чем для  $\text{Li}^+$ , имеющих на внешней оболочке только 2 электрона.

Полное выражение для энергии кристаллической решетки с учетом квантовомеханических поправок составляется аддитивно из величины энергии сил электростатического притяжения энергии сил отталкивания, энергии ван-дер-ваальсовых сил сцепления между ионами и колебательной энергии при нулевой температуре. Колебательная энергия решетки, состоящей из  $N$  атомов, при температуре абсолютного нуля получается в виде  $\frac{9}{4}(\hbar\nu N)$ , где  $\nu$  — частота остаточного излучения,  $\hbar$  — постоянная Планка.

Таким образом, полную энергию решетки кристалла галогенида щелочного металла на один моль вещества при 0°К можно выразить формулой<sup>2</sup>:

$$U = N \left[ \frac{\eta^2 e^2 A}{r_0} + \frac{C}{r_0^6} - B(r_0) - \frac{9}{4} \hbar \nu \right] \quad (2)$$

где  $U$  — энергия решетки;  $\eta^2 e^2 A / r_0$  — часть энергии, обусловленная электростатическим притяжением,  $\eta$  — наименьшая валентность, встречающаяся в решетке,  $C/r_0^6$  — ван-дер-ваальсова энергия;  $B(r_0)$  — потенциальная энергия сил отталкивания в решетке.

Вычисление энергии решетки по (1) и (2) встречает существенные трудности при рентгенографическом определении величины  $r_0$  и вычислении величин  $A$  и  $n$ .

Капустинский<sup>12</sup>, используя квантовомеханическое выражение энергии решетки Борна и Майера, вывел уравнение для энергии кристаллической решетки, не содержащее  $A$  и  $n$ :

$$U = 287,2 \cdot \frac{\Sigma m \eta_K \cdot \eta_A}{R_A \cdot R_K} \cdot \left( 1 - \frac{0,345}{R_A + R_K} \right) \quad (3),$$

где  $\Sigma m$  — число ионов в молекуле, а  $\eta_A$ ,  $\eta_K$ ,  $R_A$  и  $R_K$  — соответственно валентности и радиусы аниона и катиона.

Большинство неорганических соединений не бывает типично ионным. В ионных кристаллах наблюдается непрерывный переход от ионных связей к ковалентным; для определения же степени полярности не существует приемлемого критерия.

Саркисов<sup>13</sup> предложил вычислять энергию решетки ионных соединений, исходя из представления об электронном газе. В этом случае ионная связь, по существу, заменяется ковалентной. Любой кристалл неорганического соединения рассматривается как совокупность остовов взаимодействующих атомов, химическая связь между которыми осуществляется электронным облаком, образованным за счет обобществления валентных электронов металлических атомов и эквивалентного числа периферических электронов неметаллов. Химическая связь в решетке типа  $\text{NaCl}$  описывается как сильно полярная, ковалентная. Электронное облако связи между остовами атомов натрия и хлора состоит из двух электронов — за счет одного валентного электрона натрия и одного периферического электрона хлора. В гомополярных кристаллах максимальная плотность электронного облака связи расположена посередине между соседними ядрами, а в типично ионных кристаллах она предельно смещена к неметаллу. В условиях такого смещения электронное облако не должно принадлежать исключительно неметаллу, а движение электронов необходимо рассматривать в поле двух положительно заряженных остовов взаимодействующих атомов.

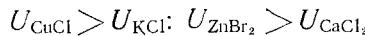
Термохимически энергия решетки определяется из круговых процессов Габера — Борна.

Соответственно периодическому изменению свойств элементов в таблице Менделеева периодически изменяется энергия кристаллической решетки образованных ими химических соединений. На рис. 1 представлено изменение энергии кристаллической решетки с составом для галогенидов щелочных металлов. Увеличение размеров элементарной решетки с возрастанием размеров ионов сопровождается уменьшением энергии решетки. Замещение аниона при постоянном катионе или замещение катиона при постоянном анионе сопровождается монотонным изменением энергии решетки. При таком замещении энергия решетки уменьшается с ростом суммы атомных номеров катиона и аниона  $Z = Z_K + Z_A$  приближаясь при больших  $Z$  к постоянной величине. Переход же к галогенидам другого металла или соединениям металлов с другим галогеном сопровождается переходом на другую кривую.

Есть несколько правил, описывающих изменение энергии решетки с составом химического соединения. С увеличением заряда ионов возрастает энергия решетки. Энергия решетки кристаллов галогенидов щелоч-

ных металлов, образованных однозарядными ионами, составляет 100—200 ккал/моль. Энергия решетки окислов металлов типа  $MnO$ ,  $FeO$ ,  $NiO$  и других, образованных двухзарядными ионами, имеет величину ~900 ккал/моль.

Соединения катионов подобных подгрупп, с 18 электронами на внешней оболочке, имеют большую энергию решетки, чем соединения с ионами того же периода, но подобными инертным газам, например<sup>5</sup>:



Это правило, вероятно, связано с меньшей величиной ионных побочных подгрупп, и, главным образом, с энергией поляризации. Влияние поляризации видно также и в следующем правиле. Зависимость энергии решетки галогенидов элементов побочных подгрупп от радиуса анионов гораздо меньше, чем у элементов главных подгрупп. Если объем аниона увеличивается, то энергия решетки должна уменьшаться. Однако при этом одновременно повышается энергия поляризации, которая у элементов побочных подгрупп играет гораздо большую роль, чем у элементов главных подгрупп.

Квантовомеханические поправки к теории Борна позволили учесть колебательную энергию кристаллов при 0°К и добавку к энергии притяжения за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия диполь-диполь или диполь-квадруполь составляющей несколько процентов от общей величины энергии решетки. Для галогенидов серебра, вследствие их большой поляризуемости, рассматриваемый прирост энергии взаимодействия значительно больше и для  $AgBr$  достигает 14 %. Поправка за счет сил ван-дер-ваальсового взаимодействия в рассматриваемых соединениях больше для более тяжелых элементов, испытывающих большую поляризацию. Поправка за счет энергии нулевого состояния имеет большую величину для соединений, образованных из легких элементов, для которых частота характеристических дебаевских колебаний выше. Следовательно, изменение состава в ряду галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов сопровождается изменением роли определенного типа химической связи в соединении, что сопровождается изменением свойств соединений.

Величина энергии решетки линейно связана с теплотой образования<sup>10</sup>. Окислы, имеющие малое значение теплоты образования и соответственно значение величины энергии решетки, вероятно, являются полупроводниками. К ним относятся  $Ag_2O$ ,  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $FeO$ ,  $CdO$ ,  $MgO$ . Окислы с высоким значением энергии решетки и высоким значением теплоты образования ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $BeO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ) относятся к диэлектрикам с высокой электрической и механической прочностью.

Скорости процессов, обусловленные термической подвижностью атомов в двух- и многоатомных системах, связаны с межатомным взаимодействием. Скорости процессов, обусловливаемые тепловым перемещением атомов, зависят от энергии кристаллической решетки.

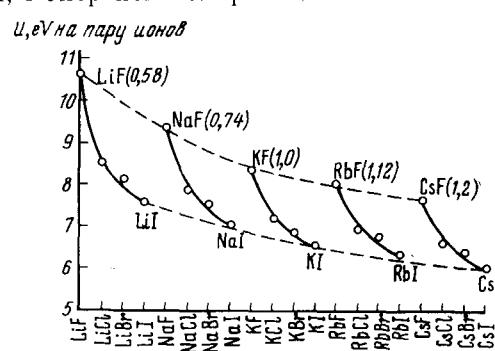


Рис. 1. Изменение энергии кристаллической решетки с составом для галогенидов щелочных металлов. (Числа в скобках — отношения радиусов катиона и аниона)

Наиболее прочные структуры получаются при образовании соединений из четырехвалентных элементов. Окислы элементов II группы таблицы Менделеева  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ , имеющие высокое значение энергии решетки, теплоты образования, температуры плавления, обладают также высокими электрическими и механическими свойствами.

Энергия решетки определяет: а) способность к образованию прочных гетерополярных решеток, б) механическую прочность соединений, в) устойчивость соединений по отношению к плавлению, но не всегда по отношению к разложению, г) порядок растворимости в водных растворах. Однако величина энергии решетки полностью не может описать устойчивость системы. Необходимо учесть также явления поляризации и деполяризации, которые в значительной степени могут влиять на величину радиуса иона и на протекание различных процессов. Энергия решетки зависит от структуры кристалла<sup>14</sup>.

Энергия кристаллической решетки имеет наименьшую величину для решеток типа хлорида цезия и наибольшую для вюрцита. Увеличение энергии решетки соответствует уменьшению отношения радиусов ионов от 1—0,7 для решетки типа хлорида цезия до величины меньшей 0,4 (у вюрцита). Современная теория кристаллической решетки и известные экспериментальные результаты содержат необходимые данные для сопоставления свойств ионных решеток с их энергетическими и структурными характеристиками<sup>15</sup>.

Частицы твердого тела, расположенные на поверхности, испытывают значительные силы притяжения от частиц, расположенных внутри. Это притяжение не компенсируется силами притяжения частиц среды, в которой находится тело. Поэтому частицы на поверхности тела имеют большую потенциальную энергию сравнительно с частицами внутри тела. Избыточную энергию частиц на поверхности можно определить при переводе частиц из объема тела на его поверхность. При разделении кристалла на части затрачивается работа, необходимая для перевода частиц на поверхность тела<sup>15</sup>.

Удельная свободная поверхностная энергия измеряется работой, затрачиваемой при образовании 1  $\text{см}^2$  поверхностного слоя при изотермическом процессе. Удельная поверхностная энергия различна для различных граней кристаллов. Для кристаллов типа каменной соли удельная поверхностная энергия для грани куба  $\sigma_{(100)}$  меньше, чем для поверхности ромбического додекаэдра  $\sigma_{(110)}$  или для поверхности октаэдра  $\sigma_{(111)}$ . Если на поверхности твердого тела адсорбируются молекулы активных веществ, то удельная поверхностная энергия грани уменьшается. Поверхностная энергия кристаллов уменьшается после их облучения.

Поверхностная энергия существенно влияет на течение многих процессов, происходящих при контакте двух тел, в частности явлений образования и разрушения поверхности, диффузии адсорбции и др. По своей физико-химической природе поверхностная энергия представляет собой проявление сил взаимодействия между частицами и химической связи между ними и вычисляется с помощью формулы энергии решетки.

Сравнительно с энергией решетки поверхностная энергия мала. Чтобы разделить одну грамм-молекулу поваренной соли на кубики с линейными размерами в один микрон, когда ее поверхность составит  $1,62 \cdot 10^6 \text{ см}^2$ , нужно затратить всего 0,0057 кал, тогда как энергия решетки равна 183 ккал/моль<sup>16</sup>.

С изменением состава соединения поверхностная энергия изменяется мало. Вследствие указанного сильное изменение свойств материалов с

химическим составом следует связывать с энергией решетки, а не с удельной поверхностной энергией — характеристикой, менее чувствительной к составу материала<sup>15</sup>.

### III. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СВОЙСТВАМИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ И ЭНЕРГИЕЙ РЕШЕТКИ

Свойства ионных структур взаимосвязаны, но закономерности, определяющие эти связи, теоретически пока определены в немногих случаях. Поэтому до недавнего времени было обычным раздельное изучение различных свойств. В последнее десятилетие все чаще обращаются к комплексному изучению различных свойств в их взаимосвязи<sup>15, 16</sup>.

При нагревании, механической или электрической нагрузке, растворении связи между частицами в ионном кристалле преодолеваются, и решетка разрушается. Величина энергии, необходимая для разрушения решетки, зависит от сил связи между частицами, образующими решетку. С увеличением энергии решетки растут макромеханическая, электрическая и температурная стойкости ионных соединений. Эти результаты получены при измерениях на монокристаллах и образцах, прессованных из порошков окислов, сульфидов и галогенидов металлов I и II групп.

Энергия решетки определяет физико-химические свойства кристалла, связанные с разделением ионов, их смещением в решетке и изменением сил взаимодействия между ними.

Пластические свойства твердых тел описываются дислокационной теорией. Механические свойства реальных кристаллов закономерно изменяются с энергией решетки, служащей характеристикой идеальной решетки. Такая закономерность является следствием того, что дефекты в структуре, их концентрация, подвижность и дислокации определяются самой структурой и связаны с ее энергетикой<sup>17</sup>.

Поляризуемость, химическая связь между ионами зависят от природы ионов. В ряду однотипных галогенидов соединений металлов она уменьшается при переходе от соединений рубидия к литию и растет с увеличением радиуса аниона от фтора к иоду<sup>18</sup>.

Изменение структурного типа решетки фторида рубидия, имеющего при комнатной температуре и нормальном давлении решетку хлорида цезия, не нарушает общей закономерности. В соответствии с изменением поляризуемости ионов и их концентрации, при возрастании энергии решетки наблюдается увеличение или уменьшение диэлектрической проницаемости и ее электронной и ионной составляющих.

Электропроводность ионных соединений в твердом состоянии в собственной и примесной областях определяется движением катионных вакансий. Теплота активации при электропроводности, определяемая из ее температурной зависимости, растет с увеличением энергии решетки, а величина электропроводности ионных соединений уменьшается. Температура, при которой происходит переход из области примесной электропроводности ионных соединений в область собственной электропроводности, с увеличением энергии решетки смещается в область более высоких температур.

Такие же закономерности наблюдаются и для диэлектрических потерь за счет проводимости при низких и высоких частотах. Наблюдаемые при этом отклонения от указанных закономерностей (за счет примесей) образования агрегатов вакансий, распределения примесей по кристаллу и др.— получили свое объяснение<sup>19</sup>.

Теплоемкость, теплоты плавления, сублимации, испарения и диссоциации растут с увеличением энергии решетки ионных соедине-

ний, а температурный коэффициент линейного расширения уменьшается<sup>5</sup>.

Для кристаллов галогенидов щелочных металлов при неизменном металле электронная составляющая диэлектрического коэффициента возрастает с увеличением поляризуемости галогена и уменьшением энергии решетки.

Замещение магния кальцием, стронцием и т. д. в титанатах сопровождается возрастанием диэлектрического коэффициента. Указанное замещение коэффициентов для II группы сопровождается уменьшением энергии закрепления частиц в решетке<sup>19</sup>.

Физические явления в кристаллах, определяемые упругими колебаниями ионов, связаны с энергией решетки. Теплоемкость, рассчитанная на грамм-атом для соединений металлов I и II групп, с возрастанием энергии решетки уменьшается. Температура плавления кристаллов галогенидов щелочных металлов с увеличением энергии решетки возрастает. С увеличением энергии решетки соединений металлов I и II групп возрастает частота собственных колебаний ионов решетки.

Поверхностная энергия существенно влияет на течение многих процессов, происходящих при контакте двух тел. По своей физико-химической природе поверхностная энергия представляет собой проявление сил взаимодействия между частицами и химической связи между ними. Поэтому энергия кристаллической решетки и поверхностная энергия тела в вакууме связаны друг с другом. Увеличение удельной поверхностной энергии происходит одновременно с возрастанием энергии решетки. Сделана удачная попытка связать поверхностные сопротивления твердых диэлектриков с величиной поверхностного сопротивления<sup>20</sup>.

Высокое значение энергии решетки и поверхностной энергии ионных соединений обусловливают смачиваемость и значительное увеличение их поверхностной проводимости. Этим самым снижаются в общем высокие электрические свойства ионных диэлектриков. Высоким поверхностным сопротивлением обладают вещества, имеющие структуру, среднюю между веществами с ионной и атомной связью, например, плавленый кварц.

С увеличением энергии закрепления ионов в решетке уменьшаются электропроводность ионных кристаллов и диэлектрические потери.

Некоторые свойства кристаллов, например, теплопроводность, теплоемкость, модули деформации и др. определяются не столько энергией решетки, сколько ее производными по различным параметрам. Из простой связи между свойствами ионных кристаллов и энергией решетки вытекает простая взаимосвязь и между отдельными свойствами. Величина энергии кристаллической решетки позволяет производить комплексную оценку свойств ионных соединений данного ряда. Соединения с более высокой энергией решетки имеют лучшие практически важные свойства. Например, соединения бериллия и магния более жаростойки с большей механической и электрической прочностью, чем соединения бария или цинка<sup>19, 21-29</sup>.

Не все свойства и характеристики ионных кристаллов имеют, однако, простую корреляцию с энергией решетки. Для процессов, в которых ионные соединения разлагаются на атомы или радикалы, а не на ионы, простая корреляция не наблюдается. Например, устойчивость азидов при их термическом разложении возрастает при переходе от азидов лития к азиду цезия, т. е. от соединения с большей к соединению с меньшей энергией решетки<sup>30</sup>. Термодинамическая устойчивость азидов при переходе от соединений лития к соединениям цезия<sup>31</sup>. В данном случае нарушение правила о более высокой стойкости ионных соединений с

большой энергией решетки имеет следующее объяснение. Азиды разлагаются на атомы за счет переходов электрона от аниона к катиону. Поэтому начальным актом является ионизация аниона, а затем уже разрушение решетки. Ионизационный потенциал имеет знак, обратный знаку энергии решетки, а его величина изменяется при переходе от одного катиона к другому более значительно, чем величина энергии решетки. При расщеплении азидов на ионы, например, в водных растворах стойкость этих соединений растет с увеличением энергии решетки<sup>32</sup>.

Отклонения от простой корреляции между энергией решетки и некоторыми физико-химическими характеристиками наблюдаются в тех случаях, когда в соединении имеются различные по типу и прочности химические связи. К таким соединениям относятся, например, кристаллогидраты, в которых наряду с ионными связями имеются и координационные. Стойкость таких соединений против механического, термического, химического и электрического разрушений растет с увеличением числа молекул воды в решетке; увеличивается прочность связи между частицами, образующими структуру.

Слабая ван-дер-ваальсовая связь между слоями в слоистых структурах определяет низкую стойкость этих тел вдоль слоев при их расщеплении. При разрушении тела поперек слоя, против больших сил кулоновского взаимодействия, стойкость соединения оказывается высокой<sup>17, 18, 20, 33</sup>.

Рассмотренные отклонения позволяют точнее сформулировать правило стойкости в ряду однотипных химических соединений: при расщеплении их на основные структурные единицы (например, ионы в ионной решетке) стойкость растет с усилением связи между этими структурными единицами.

Гомеополярные решетки могут образовать жесткий каркас, построенный из ковалентных связей (решетка алмаза). В отличие от веществ с ионной решеткой, вещества с гомеополярной связью сохраняют свои диэлектрические свойства и в расплаве. Важнейшие физико-химические и электрические свойства твердых веществ с гомеополярной решеткой зависят от параметров образующих их атомов (радиуса, деформируемости электронных оболочек и т. д.). Поэтому, например, в IV группе углерод (алмаз) является хорошим диэлектриком, кремний, кристаллизующийся в такой же решетке, что и алмаз, является полупроводником, а олово по электрическим свойствам — металлом. Величиной эквивалентной энергии решетки ионных кристаллов в случае гомеополярных веществ является энергия их атомизации, т. е. та энергия, которую надо затратить для разъединения атомов, образующих гомеополярную решетку, или энергия превращения этих веществ в одноатомный пар.

Физико-химические свойства гомеополярных структур определяются теплотой атомизации, зависят от параметров атомов, образующих соединение<sup>34–39</sup>.

В молекулярной решетке, а также в кристаллах со смешанными связями, ионными и ковалентными, когда эти связи имеют сравнимые величины, не наблюдается простой корреляции между суммарной величиной энергии связи и физико-химическими характеристиками вещества. К таким соединениям относится большинство практически применяемых материалов.

Вероятно, однообразные простые корреляции физико-химических свойств и энергии связи между частицами в соединениях, в которых наличествуют химические связи разного типа, не наблюдаются потому, что при разных внешних воздействиях роль различных связей разная.

В некоторых процессах проявляется один тип химических связей, в других — другой.

Физико-химические характеристики жидких и газообразных органических соединений сопоставлены с их электрической прочностью. В ряду алифатических углеводородов электрическая прочность увеличивается с возрастанием прочности межмолекулярных связей и почти не зависит от прочности внутримолекулярных связей. На основе этих данных намечена схема пробоя органических диэлектриков как процесса, начинающегося с нарушения межмолекулярных связей. При накоплении энергии в канале разряда пробой может быть завершен разрывом внутримолекулярных связей<sup>39</sup>.

Зависимость свойств реального кристалла от дефектов и энергии решетки объясняется тем, что поведение дефектов, в частности дислокаций, связано с энергетикой кристаллической решетки. Из теории дислокаций следует, что размеры дислокации и ее подвижность определяются силами между частицами, составляющими кристалл. Плотность дислокаций, образующихся в кристаллах при выращивании их из расплава, уменьшается с увеличением энергии кристаллической решетки.

Влияние дефектов и энергии решетки на электрические свойства ионных кристаллов показано на примере электропроводности. Ток в ионных кристаллах переносится почти целиком катионными вакансиями<sup>40</sup>. Величина проводимости при этом зависит от числа перескоков катиона за единицу времени. Это число пропорционально вероятности того, что соседний с вакансией катион обладает энергией, достаточной для перескоков. Концентрация вакансий в кристалле пропорциональна

$$\exp\left(-\frac{W}{2kT}\right),$$

где  $W$  — работа образования пары вакансий.

Эта величина связана с энергией кристаллической решетки, что и обусловливает зависимость электропроводности кристаллов галогенидов щелочных металлов от этой характеристики.

С увеличением энергии кристаллической решетки электропроводность и потери за счет проводимости в кристаллах галогенидов щелочных металлов понижаются.

Связь между дефектностью структуры и энергией кристаллической решетки позволяет ожидать, что законы, полученные для монокристаллов, применимы и к поликристаллическим телам, используемым в технике. Для поликристаллических образцов окислов и галогенидов элементов II группы, изготовленных прессованием с последующим отжигом, с возрастанием энергии решетки электропроводность и диэлектрические потери уменьшаются, а энергия активации возрастает.

Керамические материалы и минералы, характеризуемые высокой энергией связи между ионами, имеют высокую термическую и химическую стойкость, механическую и электрическую прочность.

Устойчивость свойств при нейтронной бомбардировке берилла, кварца, фенакита, хризоберилла, титаната бария и других минералов уменьшается в порядке: бериллий — кислород, кремний — кислород, алюминий — кислород, титан — кислород, цирконий — кислород, барий — кислород. Соответственно уменьшению радиационной устойчивости окислов увеличиваются радиусы катионов в этих соединениях: Be (0,34 Å), Si (0,39 Å), Al (0,57 Å), Ti (0,64 Å), Zr (0,87 Å), Ba (1,43 Å).

При таком замещении катиона уменьшается и доля ионной связи и энергии решетки на один ион<sup>41—43</sup>.

#### IV. ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Поглощенная кристаллами энергия при их механической, термической обработке или облучении расходуется на нагревание и образование различного типа нарушений кристаллической решетки, что увеличивает внутреннюю энергию кристалла и энергию упругой деформации. В частности, после облучения кристалл обладает дополнительной сверхравновесной свободной энергией, которую называют скрытой или запасенной. Величина запасенной энергии связана с радиационными нарушениями, служит мерой их числа, определяет изменение физических и химических свойств тел.

Кристаллы с меньшей энергией решетки образованы соединениями с большим эффективным атомным номером. При изодозном облучении они поглощают больше энергии, чем кристаллы с большей энергией решетки.

Вследствие более быстрого отжига дефектов в кристаллах с меньшей энергией решетки при комнатной температуре величина запасенной энергии в них меньше, чем в кристаллах с большей энергией решетки.

Если известна энергия образования дефекта, то, измерив общую запасенную энергию, можно определить число дефектов. Зная число дефектов, можно определить энергию образования одного дефекта. Если облучение проводят при низкой температуре, когда отжиг дефектов замедлен, то запасенная энергия представляет собой энергию образования данного количества дефектов. Радиационные нарушения тел в некотором отношении аналогичны действию пластической деформации и вызывают такое же изменение их свойств. В отличие от наклела, для радиационных нарушений материалов характерно следующее: 1) они различаются типом микроповреждений решетки, 2) радиационный наклел больше, чем после пластической деформации, 3) радиационные повреждения возникают в микрообъеме и кристаллографически не ориентированы<sup>41</sup>.

После большой интегральной дозы нейтронного облучения кристаллы раскалывались. Минимальная доза облучения, при которой становится заметным разделение кристаллов на блоки, растет с увеличением прочности кристаллов, т. е. энергии решетки. Для кварца эта доза достигла  $1 \cdot 10^{19}$  нейtron/ $cm^2$ , а для фторида лития  $8 \cdot 10^{17}$  нейtron/ $cm^2$ <sup>42</sup>.

Энергия, запасенная в каменной соли после относительной пластической деформации при комнатной температуре на 6,64% и максимальном напряжении 1,02 кг/мм<sup>2</sup>, составила 0,4 дж/г. Меньше 10% этой энергии запасается в точечных дефектах<sup>43</sup>.

Запасенная энергия увеличивает свободную энергию и ослабляет сцепление в решетке. Поэтому дебаевские температуры, вычисленные по рентгеновским данным, в недеформированных кристаллах каменной соли равны 260—290°, а в деформированных 150—170°<sup>44, 45</sup>.

С увеличением концентрации F-центров от  $2,5 \cdot 10^{17}$  до  $6,5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> после облучения рентгеновскими лучами наблюдали линейное увеличение величины запасенной энергии<sup>46</sup> и выход на насыщение при больших дозах облучения.

При отжиге кристаллов NaCl, содержащих стабильные комплексы вакансий, на кривой выделения тепла в зависимости от температуры наблюдаются максимумы, соответствующие аннигиляции подвижных дефектов при низких температурах и распаду комплексов вакансий при высоких температурах<sup>47, 48</sup>. Измерялась запасенная энергия в кристаллах, подвергнутых облучению протонами с энергией 4,3 MeV в потоке  $1,5 \cdot 10^{14}$  протон/ $cm^2$ , рентгеновскими лучами и  $\gamma$ -лучами Co<sup>60</sup>. Исследо-

ваны монокристаллы  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$  и твердых растворов системы  $\text{KCl}$  —  $\text{KBr}$ . Измерения производили при отжиге, а для галогенидов щелочных металлов, кроме  $\text{LiF}$ , как при отжиге, так и при растворении в воде.

На рис. 2 приведена зависимость скорости выделения тепла от температуры при нагревании кристаллов  $\text{NaCl}$ , облученных указанной дозой  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$ . С увеличением дозы растет запасенная в кристалле энергия и повышается низкотемпературный первый максимум. Величина запасенной энергии в кристалле тем больше, чем большее энергия решетки. Запасенная энергия растет с увеличением экспозиционной дозы. В кри-

сталлах с большей энергией решетки запасенная энергия накапливается быстрее, чем в кристаллах с меньшей энергией решетки.

В кристаллах галогенидов щелочных металлов запасается энергии в несколько раз больше, чем в меди, что, вероятно, связано с рассеянием энергии в меди свободными электронами. Возможно, что это различие связано с характером радиационных повреждений в галогенидах щелочных металлов при рентгеновском облучении. В них дефекты образуются за счет ионизационных процессов, на которые тратится 99% поглощенной энергии. В меди радиационные повреждения происходят, главным образом, за счет упругих взаимодействий частиц с атомами вещества.

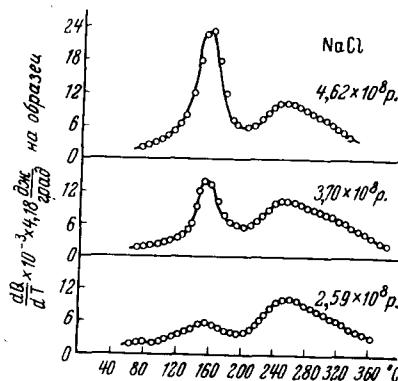
Рис. 2. Зависимость скорости выделения тепла от температуры при нагревании кристаллов  $\text{NaCl}$ , облученных  $\gamma$ -лучами  $^{46}$

Запасенная при облучении энергия достигает для  $\text{NaCl}$  7% энергии решетки. Энергия, запасенная в  $\text{NaCl}$  после облучения при комнатной температуре, в 200 раз превышает энергию, запасенную при максимальной пластической деформации. С понижением температуры величина запасенной энергии растет. Облучение кристаллов является значительно более сильным средством воздействия, чем пластическая деформация их  $^{49-52}$ .

В кристаллах  $\text{NaCl} + \text{Ca}$ , облученных рентгеновскими лучами, запасенная энергия растет с увеличением содержания кальция. Положение максимума скорости выделения тепла от температуры смещается в сторону более низких температур при увеличении содержания примеси. Этот результат находится в согласии с гипотезой о меньшей энергии активации отжига радиационных дефектов в кристаллах с примесями  $^{52}$ .

Запасенная энергия после облучения в твердых растворах меньше, чем в исходных чистых кристаллах. Следовательно, кристаллы твердых растворов более устойчивы к действию облучения, чем чистые кристаллы.

Возможность накопления свободной энергии в структуре определяется условиями опыта и составом соединения. С увеличением энергии связи возрастает величина энергоемкости кристалла, величина свободной энергии. Вещества с высокой энергией решетки, способные сохранять энергию, накопленную при механической или термической обработке или после облучения, можно использовать как элементы памяти о внешних воздействиях, вызвавших в них запасание избыточной свободной энергии.



Радиационные изменения свойств тел с ионными связями после облучения симбатны с запасенной энергией. Запасенная энергия после облучения меньшими дозами или при закалке имеет один порядок величины как и при введении примесей и образовании твердых растворов. Таким образом, химические процессы в твердых телах, характеристики которых имеют корреляцию со свободной энергией в соединениях с ионным типом связи, после действия облучения будут меняться так же, как и после термической обработки.

Гипотеза о сильном влиянии последствий облучения на скорость протекания процессов, определяемых изменением свободной энергии, и значительном изменении свойств тел с ионным типом связи, не подтверждается результатами измерений. Изменения, происходящие в теле во время облучения, определяются поглощенной энергией, которая растет при переходе к кристаллам с меньшей энергией решетки. Соединение, имеющее меньшую энергию связи в поле облучения, поглощает большую энергию и ослабляется относительно сильнее, чем соединения с большей энергией решетки. Поглощенная энергия на два и более порядка превышает запасенную. Вследствие указанного, радиационную технологию следует строить путем влияния на процессы во время облучения, а не после облучения<sup>41</sup>.

## V. РАСТВОРЕНИЕ И ИСПАРЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

При взаимодействии галогенидов щелочных металлов с водой или ненасыщенным водным раствором возможны диффузионные или диффузионно-кинетические растворения, образование гидратов, диссоциация и процесс кристаллизации из раствора. Вероятность и интенсивность каждого из этих процессов зависят от энергии связи растворимого химического соединения, природы растворителя и условий растворения.

При растворении кристалла и переходе системы от упорядоченного состояния к неупорядоченному растет энергия системы. Упорядоченное состояние частиц в кристалле соответствует минимуму потенциальной энергии.

Теплота растворения  $Q_{\text{раств.}}$  складывается из теплоты, которая расходуется на разрушение кристаллической структуры, на что затрачивается энергия решетки  $U$  (имеющая отрицательный знак) и теплота взаимодействия растворенного вещества с растворителем ( $H > 0$ ), которая выделяется при растворении. Таким образом, приближенно

$$Q_{\text{раств.}} = H - U \quad (4)$$

При растворении в воде и образовании гидратов величина  $Q_{\text{раств.}}$  называется теплотой гидратации.

На рис. 3 представлены зависимость теплоты гидратации галогенидов щелочных металлов, взятой как сумма теплот гидратации ионов, от энергии решетки. Ожидаемая линейная зависимость (4) удовлетворительно подтверждается экспериментальными данными (см. рис. 3).

С увеличением энергии решетки растет химическая стойкость ионных соединений<sup>5</sup>. Монотонный ход растворимости и теплового эффекта нарушается в случаях образования соединений с водой<sup>5</sup>. Если при растворении солей не образуется гидратов и растворение происходит с поглощением тепла, т. е.  $\Delta H > 0$ , то растворимость соединений уменьшается с увеличением энергии решетки, как это показано на рис. 4. Для соединений, образующих кристаллогидраты, тепловой эффект при растворении растет с увеличением энергии решетки.

Для водных растворов солей, если  $\Delta H > 0$ , то и  $T\Delta S > 0$ , где  $\Delta S$  — приращение энтропии системы в процессе растворения<sup>53</sup>. Тепловой эффект при растворении таких соединений и условии  $T\Delta S > \Delta H$  автоматически регулирует растворение. Большое увеличение энтропии системы при растворении кристалла обусловливает уменьшение термодинамического потенциала системы, а следовательно и возможность протекания процесса растворения. Приращенные энтропии  $\Delta S$  при растворении в

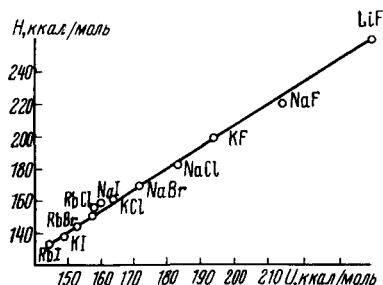


Рис. 3. Зависимость теплоты гидратации галогенидов щелочных металлов, взятой как сумма теплот гидратации ионов, от энергии решетки

Скорость растворения кристалла в слабых растворителях, вероятно, ограничивается в большей степени интенсивностью процесса выхода частиц из кристалла в раствор, чем скоростью перемещения частиц в глубину раствора<sup>31, 55</sup>.

При диффузионно-кинетическом режиме скорость растворения кристалла становится анизотропной величиной. При комнатной температуре наибольшая скорость растворения кристаллов наблюдается на грани (110) и наименьшая — на грани (100). Отношение скоростей  $v$  (110) и  $v$  (100) растет<sup>31</sup>. Скорость растворения тем больше, чем больше плотность ионов на грани кристалла и тем меньше энергия связи между ионами. Скорость растворения наименьшая на грани (110), которой соответствует наибольшая плотность ионов, а связь между ионами на грани (100) наибольшая, т. е. скорость растворения в данном случае находится в удовлетворительной корреляции с энергией связи ионов, а не с их плотностью. В плоскости (110) скорость растворения наибольшая, плотность размещения ионов меньше, чем на (100), а связь между соседними ионами в этой плоскости меньше, чем в (100). Следовательно, в этом случае опять имеется удовлетворительная корреляция скорости растворения и энергии связи между частицами<sup>31</sup>.

Анизотропия растворения кристаллов растет с увеличением поверхностной энергии и энергии решетки. Скорости контактного плавления соответствующих граней кристаллов находятся в таком же соотношении

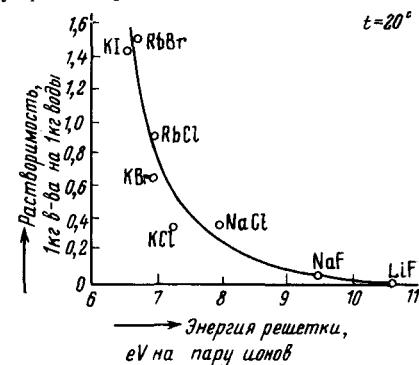


Рис. 4. Связь растворимости галогенидов щелочных металлов в воде при  $20^\circ$  с энергией их кристаллических решеток

друг с другом, как и скорости растворения этих граней, т. е. скорость плавления кристаллов при контакте по грани (110) самая большая и самая маленькая при контакте по грани (100)<sup>7-9</sup>. Отношение скоростей растворения  $v_{(110)}/v_{(100)}$  при одинаковом недонасыщении растет с увеличением энергии кристаллической решетки. Следовательно, переход к диффузионно-кинетическому механизму растворения для кристаллов с большей энергией решетки совершается при меньших концентрациях их водных растворов, применявшимся в качестве растворителей<sup>31</sup>. При растворении в дважды дистиллированной воде анизотропия скорости растворения  $v_{(110)}/v_{(100)}$  растет с увеличением энергии решетки и интенсивности перемешивания раствора.

Для радиационной химической технологии и радиационной химии представляет интерес исследование режимов растворения облучаемых или облученных материалов. Нарушение структуры облученного кристалла приводит к увеличению плотности центров растворения и увеличению скорости растворения при некоторых условиях. Для сопоставления избраны грани (100) и (110), содержащие ионы обоих знаков. Плоскость (111) состоит только из ионов одного знака.

Расстояние между ионами на грани (110) больше в  $\sqrt{2}$  раз, чем на грани (100), а энергия связи меньше. Плотность дефектов на гранях с меньшей энергией связи больше. Вследствие меньшей энергии связи и большой дефектности скорость растворения грани (110) больше, чем грани (100)<sup>56</sup>.

Вследствие разной величины энергии связи на гранях кристалла практически скальвание кристалла всегда идет по плоскости спайности (100), энергия связи которой меньше остальных вследствие ослабленной большим расстоянием энергии связи между ионами, находящимися в соседних плоскостях (100). Облучение кристалла мягкими рентгеновскими лучами, поглощаемыми в тонком слое, увеличивает линейную скорость растворения на грани (100) и не изменяет этой величины на более дефектной грани (110). При заданной скорости падения струи растворителя на растворяющую грань для кристалла каждого состава существует пороговая величина недонасыщения  $\sigma_0$  растворителя. Только при относительном недонасыщении, меньшем  $\sigma_0$ , линейная скорость растворения кристалла на грани (100) зависит от облучения.

Величина  $\sigma_0$  растет с увеличением энергии решетки. Для сохранения малой скорости растворения, при которой она еще зависит от дозы предварительного облучения, необходимо уменьшать степень недонасыщения растворителя с уменьшением энергии химической связи<sup>55</sup>.

По этим результатам можно сделать общий вывод, что линейная скорость растворения будет структурно-чувствительной величиной при малых скоростях растворения и малом недонасыщении растворителя<sup>31</sup>.

На рис. 5 представлены изменения отношения линейной скорости растворения облученной грани (100)  $v_0$  к скорости растворения  $v_n$  недоблученной грани (100) при разной величине относительного недонасыщения  $\sigma$  для кристаллов разного химического состава после облучения рентгеновскими лучами с энергией 8 keV дозой  $10^5$  рад. Облучение и растворение производили при комнатной температуре.

Наибольшее увеличение скорости растворения наблюдается у облученных кристаллов с большей энергией решетки. Этот результат хорошо согласуется с предположением, что радиационные дефекты, вызывающие возрастание скорости растворения, лучше сохраняются в решетке соединений с более прочной химической связью<sup>55</sup>.

Отступление от общей закономерности возрастания отношения  $v_0/v_n$  с увеличением энергии решетки для кристаллов КI и КВг при  $\sigma \geq 0,006$ .

объясняется переходом при этих условиях от диффузионно-кинетического режима растворения кристаллов к диффузионному. При диффузионном режиме растворения линейная скорость растворения становится структурно-чувствительной величиной.

Для каждого иона соединения могут быть подобраны условия растворения и растворители, когда некоторые величины, характеризующие процесс растворения, например скорость растворения, будут чувствительны к внешнему воздействию, например облучению<sup>55</sup>.

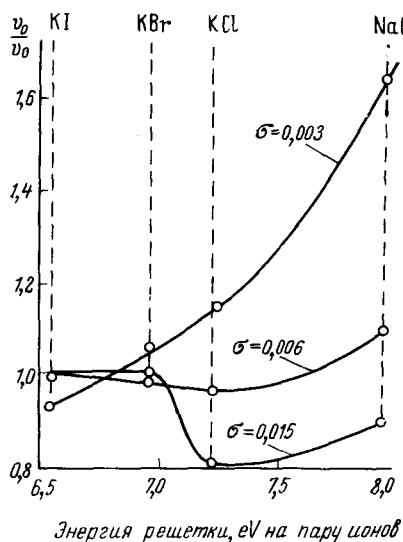


Рис. 5. Изменение отношения линейной скорости растворения облученной грани (100)  $v_0$  к скорости растворения необлученной грани (100) при различной величине относительного недонасыщения  $\sigma$  для кристаллов разного химического состава после облучения рентгеновскими лучами с энергией 8 keV дозой  $10^5$  рад

дного тела от температуры представляет научный интерес для описания радиационных повреждений (тепловой клин), термодинамики и теории твердого тела, термического разложения твердого тела и пр.

Скорость термического разрушения твердого тела изменяется в зависимости от условий опыта, давления, подводимой мощности, а также структуры тела и ее нарушений.

Температурная зависимость скорости испарения  $v_{\text{исп.}}$  твердых тел в вакууме выражается условием

$$\lg v_{\text{исп.}} = A_1 - \frac{B_1}{T}, \quad (5)$$

где  $A_1$  и  $B_1$  — постоянные, а  $T$  ( $^{\circ}$ К) — температура испарения, или

$$v_{\text{исп.}} = v_0 \exp \left( -\frac{E}{RT} \right),$$

где  $E$  — теплота испарения,  $R$  — газовая постоянная.

Таким образом, величина линейной скорости растворения в определенных условиях является относительной характеристикой радиационной стойкости ионного соединения. Облучение увеличивает плотность дефектов в веществе, ослабляет его и увеличивает скорость растворения веществ. Эти эффекты сильнее проявляются на соединениях с большей энергией связи, так как последние имеют лучшую радиационную память. Вещества соединений с большей энергией изменяют свои свойства после облучения вследствие быстрого отжига радиационных дефектов. Можно предполагать, что в процессе облучения в соединениях с меньшей энергией связи плотность радиационных дефектов будет больше, и их свойства будут изменяться относительно сильнее, чем свойства соединений с большей энергией решетки.

В связи с указанным представляет интерес изучение режима растворения и характеристик процесса во время облучения растворяемого тела.

Зависимость времени, скорости плавления и скорости испарения твердого тела от температуры

Температурная зависимость давления паров  $P$  окислов металлов и галогенидов щелочных металлов описывается упрощенной формулой

$$\lg P = A - \frac{B}{T} \quad (6),$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные<sup>57, 58</sup>.

С повышением температуры скорость испарения растет, время испарения  $\tau$  уменьшается также по экспоненте, как и при увеличении напряжения во время механического разрушения.

Измерена температурная зависимость давления паров, теплоты испарения  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{KI}$  в интервале  $10^{-1}$ — $10^{-7}$  мм рт. ст. методом поверхностной ионизации. По этим данным вычислены теплота испарения и энтропия. Вычислена также теплота испарения для температуры и энтропии при  $298^\circ$ <sup>58</sup>.

На рис. 6 представлена зависимость  $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . В интервале температур  $100$ — $600^\circ$  К давление паров  $P$ , а, следовательно, и скорость испарения экспоненциально растут с повышением температуры образца.

Теплота испарения вещества и энтропия соединений в твердом состоянии при переходе к более высоким температурам возрастают<sup>59</sup>. С увеличением энергии решетки соединения растет и теплота испарения, уменьшается энтропия в твердом состоянии и растет энтропия пара. Давление пара и скорость испарения монокристаллов в вакууме растут экспоненциально с температурой<sup>59</sup>. Коэффициент испарения, определяемый как скорость испарения с  $1 \text{ см}^2$  за 1 сек., отнесенная к скорости ударяющих на  $1 \text{ см}^2$  за 1 сек. молекул насыщенного пара при той же температуре, в некотором интервале, не зависит от температуры.

Чем больше коэффициент испарения, тем больше молекул испаряется с поверхности тела и тем меньше связь между частицами.

С повышением температуры несколько понижается теплота испарения. Вследствие различия скорости испарения с разных граней поверхность кристалла после испарения получается ступенчатой и мозаичной.

Аналогичная закономерность наблюдается при растяжении, с увеличением напряжения  $\sigma$  уменьшается теплота активации процесса разрушения по условию  $U = U_0 - \gamma\sigma$  и экспоненциально растет скорость разрушения при растяжении<sup>59</sup>.

Скорость испарения  $M_0$  и  $W$  в вакууме при действии поля  $10^6 \text{ V/cm}$  возрастает на 80% и более. Влияние сильных электрических полей  $10^6 \text{ V/cm}$  на скорость испарения щелочных металлов не установлено.

При испарении металлов, окислов, галогенидов щелочных металлов в вакууме так же, как и при механическом разрушении, наблюдаются одинаковые закономерности. При возрастании разрушающего фактора, температуры или соответственно напряжения при растяжении, скорость разрушения экспоненциально растет, а время разрушения соответственно

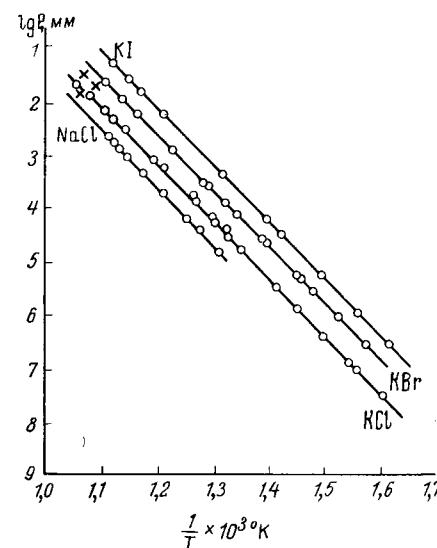


Рис. 6. Зависимость  $\lg P$  от  $1/T$ <sup>57</sup>

но уменьшается. С повышением температуры понижается теплота активации при испарении и теплота активации процесса разрушения при растяжении; энергия формирования процесса разрушения уменьшается с увеличением перенапряжения<sup>59</sup>.

## VI. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ (ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ) СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ И ИХ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Электронные свойства кристаллов и их характеристики находятся в закономерной зависимости от энергии решетки. Электронные свойства можно рассмотреть, представляя кристаллы как систему взаимодействующих ионов. Для определения электронных уровней в изолированных атомах примем энергию покоя свободного электрона в вакууме равной нулю. Самый нижний свободный уровень свободного иона  $\text{Na}^+$ , соответствующий  $3s$ -состоянию, расположен ниже нулевого уровня на

величину, равную энергии ионизации  $5,12 \text{ eV}$ . Наивысший заполненный уровень для иона  $\text{Cl}^-$  есть  $3p$ , расположенный ниже уровня вакуума на величину энергии сродства электрона к атому  $\text{Cl}^-$ , равную  $4 \text{ eV}$ .

Следовательно, свободный  $3s$ -уровень лежит ниже занятого  $3p$ -электронного уровня на величину  $1,12 \text{ eV}$ . По мере сближения свободных  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  и увеличении доли энергии кулоновского взаимодействия в химической связи изменяется

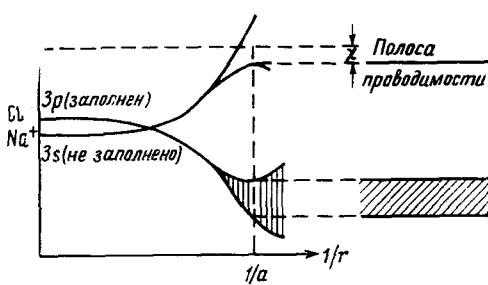
Рис. 7. Расщепление различных атомных уровней под влиянием полей соседних атомов

относительное расположение уровней энергии при некотором расстоянии между ионами и происходит изменение взаимного расположения электронных уровней. При дальнейшем уменьшении расстояния между ионами занятые верхние уровни  $3p$ -иона  $\text{Cl}^-$  располагаются ниже, чем свободные  $3s$ -уровни  $\text{Na}^+$ .

Когда расстояние между соседними ионами достигает величины, равной параметру решетки, при котором волновые функции ближайших ионов одинакового знака перекрываются, тогда дискретные атомные электронные уровни расширяются в зоны. Параметр решетки определяет расстояние между зонами и ширину зон. Уровни, соответствующие параметру одноименных ионов, перекрываются, образуя зону энергий. Схема энергетических уровней для электронов в кристаллах оказывается связанный с параметром решетки, ее энергетической структурой, с одной стороны, и с электронной структурой и уровнями атома — с другой. Например, нижняя заполненная (валентная) зона кристалла  $\text{NaCl}$  связана с верхними заполненными  $3p$ -уровнями  $\text{Cl}^-$ , а свободная верхняя зона уровней энергий кристалла соответствует нижним незанятым  $3s$ -уровням ионов  $\text{Na}^+$  (рис. 7).

Взаимодействие между атомами твердого тела сильнее всего оказывается на энергетических условиях внешних электронов атомов, обладающих наибольшей энергией и находящихся под влиянием полей соседних атомов, расстояние между которыми равно  $a_0$ .

Энергетические уровни внутренних электронов при  $r \leq a_0$  либо совсем не расщепляются ( $1s$ ), либо расщепляются очень мало ( $2s$ ). С этой точки зрения кристалл можно рассматривать как большую молекулу,



состоящую из множества атомов и имеющих приведенную выше систему энергетических уровней. Внутренние электроны этих атомов ведут себя практически как в изолированных атомах, а внешние электроны принадлежат всему кристаллу — молекуле. Энергия электронов может находиться в пределах заштрихованных на рис. 7 областей, представляющих собой энергетические зоны.

Валентные электроны в атомах имеют несколько дозволенных уровней, поэтому в кристалле образуется, вообще говоря, несколько зон разрешенных состояний энергий электронов. Ширина запрещенных зон энергий соизмерима с шириной разрешенных зон. С уменьшением энергии решетки на рис. 7 ширина разрешенных энергетических зон растет, а запрещенных зон уменьшается.

Энергетические зоны заполняются электронами при условии выполнения принципа Паули и соблюдения наименьшей энергии системы. Поэтому оказывается, что пары электронов заполняют нижние уровни валентной зоны.

В реальных кристаллах число атомов  $n$  в  $1 \text{ см}^3$  составляет  $10^{22}$ — $10^{23}$ . Такой же порядок имеет число уровней в зоне. Общая ширина зоны составляет несколько eV, а расстояние между соседними уровнями достигает  $\sim 10^{-22}$  eV.

Вследствие указанного наблюдаются экспериментальные закономерности, описывающие связь электронно-дырочных переходов и свойств в кристаллах галогенидов щелочных металлов и энергетикой ионной решетки вообще, и химическим составом соединения.

С уменьшением энергии кристаллической решетки уменьшается ширина запретного промежутка энергий для электронов в кристалле  $\Delta E$ , возрастает диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  кристалла. Для галогенидов щелочных металлов с  $F$ -центрами приближенно выполняется соотношение Мотта  $\epsilon^{-2} \approx \Delta E$ , предложенное для примесных полупродуктов.

Систематическое увеличение  $\epsilon$  с уменьшением энергии решетки является следствием возрастания поляризуемости анионов при переходе от фторидов к иодидам, и катионов при переходе от лития к цезию, а также ослабления кулоновских связей в структуре и увеличения вандер-ваальсовых составляющих химических связей в этих соединениях. При переходе от фторида лития к иодиду цезия и уменьшению ионной составляющей в химической связи диэлектрические свойства и устойчивость соединений ухудшаются.

С увеличением энергии решетки уменьшается показатель преломления света, коэффициент поглощения в широком диапазоне энергий излучения. Положение коротковолнового края собственного поглощения, максимумов собственного и добавочного поглощений в ИК, видимой, УФ частях спектра в кристаллах, активированных примесями, смещается в коротковолновую часть спектра при переходе в данном ряду соединений с неизменным катионом к кристаллам с большей энергией решетки.

Некоторые физические процессы в кристаллах не связаны прямо с энергией кристаллической решетки. Например, рассеяние фононов, фотонов и частиц высоких энергий на атомах, входящих в состав кристалла. Эти процессы определяются величиной поперечного сечения центров рассеяния, величиной ионного радиуса, числом электронов и т. п. С ростом радиусов ионов, входящих в соединение, уменьшается энергия кристаллической решетки и одновременно возрастает рассеяние частиц, фононов и фотонов. Таким образом, с уменьшением энергии решетки наблюдается рост поглощения излучений и фононов, уменьшение теплопроводности и скорости звука в кристаллах.

Указанная корреляция позволяет распространить и на эти свойства возможность классификации свойств ионных структур с помощью одной характеристики — энергии кристаллической решетки.

Свойства структур с другими типами химической связи также можно классифицировать с помощью энергетической характеристики. Например, для полупроводников с ковалентной связью наблюдается корреляция многих свойств с величиной энергии атомизации или теплотой образования соединения.

В основу классификации свойств некоторых полимеров, стекол можно, как для кристаллов, принять величину сил связи между структурными единицами, образующими полимер, на которые он распадается при разрушении. Увеличение энергии связи между структурными элементами в стеклах сопровождается возрастанием температуры и теплоты стеклования, термической, механической и химической устойчивости стекла и уменьшением угла потерь, электропроводности, смещением области аномальной дисперсии диэлектрической проницаемости и потерь в области более высоких температур.

Радиационная устойчивость твердых тел изменяется с изменением типа химической связи. По степени устойчивости против действия ионизирующих излучений химические связи располагаются в следующем порядке: металлическая, ионная, ковалентная и, наименее устойчивая, межмолекулярная.

Накопленный экспериментальный материал дает возможность правильно оценивать изменение свойств соединений при изменении их химического состава и подойти к рассмотрению закономерностей, определяющих влияние химической связи в твердом теле, на его свойства.

Классификация соединений на основе химической связи может дать сведения о направлении поисков новых диэлектриков и полупроводников и определения их свойств. Рассмотрение свойств тел, исходя из химической связи, может быть менее сложно, чем расчеты на основе зонных представлений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Сб. избранных работ, т. 1—2, ОНТИ, М.—Л., 1938.
2. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, М.—Л., 1953, т. I, стр. 163.
3. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, М., 1953.
4. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, М.—Л., 1946.
5. А. А. Воробьев, Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Изд. Томского ун-та, 1960, кн. I, Томск, 1961, кн. 2.
6. М. Бори, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М.—Л., 1958.
7. А. А. Воробьев, Физические свойства ионных кристаллов, Изд. Томского ун-та, 1960, кн. I.
8. В. А. Лихачев, Физ. тв. тела, 3, 3186 (1962).
9. Б. И. Давыдов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., 12, 1411 (1956).
10. Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, ИЛ, М., 1962, стр. 43.
11. М. Бори, М. Гепперт-Майер, Теория твердого тела, ОНТИ, 1938.
12. А. Ф. Капустинский, ЖХХ, 13, 497 (1943).
13. Э. С. Саркисов, ЖФХ, 28, 625 (1954).
14. А. Е. Ферсман, Геохимия, ОНТИ, М., 1937, т. 3.
15. А. А. Воробьев, Сб. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах, «Наука и техника», Минск, 1965, стр. 224.
16. А. Г. Бергман, Н. А. Бычкова, ЖХХ, 23, 1041 (1955).
17. С. С. Баданов, Вестн. МГУ, 9, 95 (1954).
18. См.<sup>4</sup>.
19. А. А. Воробьев, Изв. Томск. политехн. ин-та, 91, 173 (1956).

20. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, М., 1948.
21. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, Электрическая прочность твердых диэлектриков, ГТТИ, М., 1956.
22. Е. К. Завадовская, Изв. Томск. политехн. ин-та, **83**, 251 (1956).
23. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, Там же, **83**, 320 (1956).
24. П. А. Савинцев, В. Е. Аверчева, ЖХХ, **28**, 1700 (1958).
25. А. А. Воробьев, А. П. Находнова, ЖТФ, **28**, 2192 (1958).
26. Е. К. Завадовская, ДАН, **98**, 573 (1954).
27. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, М. С. Иванкина, А. П. Савинцев, Изв. вузов, физ., **6**, 18 (1959).
28. А. А. Воробьев, Г. А. Андреев, Там же, **4**, 172 (1958).
29. А. М. Трубицин, Изв. Томск. политехн. ин-та, **91**, 119 (1956).
30. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, В. В. Болдырев, И. Я. Мелик-Гайказян, П. А. Савицкий, ЖВХО им. Менделеева, **5**, 573 (1960).
31. А. Ф. Наумов, Межвузовск. сб. Запад-Сиб. совет по координации и планированию НИР по технич. и естествен. наукам, 1963, вып. 2, стр. 108—111.
32. Л. Пуалинг. Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947, стр. 279.
33. Е. М. Кевролева, Изв. Томск. политехн. ин-та, **95**, 26 (1958).
34. Б. Ф. Ормонт, Ж. неорг. химии, **1**, 664 (1956).
35. Б. Ф. Ормонт, ДАН, **106**, 687 (1956).
36. Б. Ф. Ормонт, ЖФХ, **31**, 509 (1957).
37. Б. Ф. Ормонт, ЖФХ, **3**, 1281 (1958).
38. Б. Ф. Ормонт, ЖФХ, **9**, 2174 (1959).
39. А. А. Воробьев, А. А. Калганов, ЖФХ, **31**, 1956 (1957).
40. Р. Мазур, Примеси и дефекты, сб. ИЛ, М., 1960, стр. 227.
41. А. А. Воробьев, Действие излучения на свойства материалов, Новосибирск, 1963, стр. 5.
42. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев, Действия излучений на ионные структуры, Госатомиздат, М., 1962.
43. Е. В. Колонцова, Сб. Действие ядерных излучений на материалы, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 256.
44. Р. И. Гарбер, ЖЭТФ, **6**, 176 (1936).
45. В. П. Хоткевич, Э. Ф. Чайковский, В. В. Зашквара, ДАН, **46**, 483 (1956).
46. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Физ. тв. тела, **6**, 3348 (1964).
47. А. В. Кузьмина, В. А. Холлер, См. <sup>41</sup>, вып. 2, стр. 54.
48. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Удост. о регистрации № 42687 (15.II.1964).
49. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, В. А. Холлер. Удост. о регистрации № 42670 (6.II.1964).
50. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, В. А. Кузьмина, Удост. о регистрации № 46333 (28.VII.1964).
51. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Удост. о регистрации № 46324 (6.VIII.1964).
52. С. А. Шукарев, Лисич, В. И. Тимофеев, Термодинамика и строение растворов, Тр. Совещ., изд. АН СССР, М., 1959, стр. 167.
53. А. Б. Здановский, Кинетика растворения природных солей в условиях вынужденной конвекции, Госхимиздат, Л., 1956.
54. П. А. Савинцев, А. Ф. Наумов, Физико-химический анализ, Тр. конф. СО АН СССР, Новосибирск, 1963, стр. 179—184.
55. Б. Хонигман, Рост и форма кристаллов, ИЛ, М., 1961, стр. 24, 83, 111.
56. А. А. Воробьев, Сб. Физики щелочно-галоидных кристаллов, Тр. II Всес. совещ., Рига, 1962, Изд. ЛГУ, стр. 319, 284.
57. В. Н. Зимп, J. E. Mauet, J. Chem. Phys., **12**, 362 (1944).
58. А. А. Воробьев, Г. А. Воробьев. Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков, Изд. Высшая школа, М., 1966.
59. А. А. Воробьев, А. Ф. Калганов, Изв. Томск. политехн. ин-та, **83**, 243 (1956).

Томский политехнический институт

7-5036