

ВЛИЯНИЕ ДИПОЛОНОВ НА СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Проведен анализ работ, посвященных влиянию простейшего нейтрального парного дефекта из разноименных вакансий – диполона – на свойства ионных кристаллов как щелочно-галогидных, так и оксидов щелочно-земельных металлов со структурой NaCl.

Теоретическое рассмотрение свойств комплексного дефекта, состоящего из двух разноименных вакансий, расположенных в соседних узлах ионной решетки, названного нами **диполоном**, интенсивно началось еще в 60-х гг. прошлого века [1]. Теория и эксперимент показали, что диполоны вносят вклад практически во все физические процессы, происходящие в ионных кристаллах. Поэтому закономерен интерес к этим дефектам и сегодня. Тем более, что ионные кристаллы, в том числе щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) и оксиды щелочно-земельных металлов (ЩЗМ), которые являются двухвалентными аналогами ЩГК, и сегодня продолжают служить модельными образцами.

Основной характеристикой диполона является его энергия связи. Автором данного сообщения была разработана методика определения этой величины для всех 16 ЩГК [2]. Она основана на анализе графиков трансцендентного уравнения:

$$c = A \exp\left(-\frac{E - \gamma c}{2kT}\right), \quad (1)$$

где c – концентрация всех вакансий, как одиночных, так и ассоциированных в диполоны, E – энергия образования двух изолированных вакансий разных знаков, $\gamma = 2\alpha U \exp U/kT$, U – энергия связи диполона, α – ориентационный множитель, определяющий различные положения диполона в кристаллической решетке. При $U = 0$ из (1) следует обычная формула для концентрации только одиночных вакансий: $c = A \exp(-E/2kT)$.

Ниже в виде таблицы представлены расчеты как энергии связи всех 16 ЩГК [3], их температуры плавления [4] и энергии плавления ΔQ_{nl} в процессе фазового перехода 1-го рода «кристалл – расплав», так и определенные нами скачки энтропии ΔS_{nl} .

Для расчета скачка ΔS_{nl} всех ЩГК (с решеткой NaCl) использованы данные работы [5], в которой теоретически показано, что определяющую роль в термодинамических соотношениях галогенидов щелочных металлов играют размеры *аниона*.

Наши расчеты показали корреляцию скачка энтропии ΔS_{nl} , энергии плавления ΔQ_{nl} , температуры плавления с энергией связи *диполонов* U в ЩГК:

Таблица 1.

№п/ п	Параметр	LiI	LBr	LiCl	LiF	NaI	NaBr	NaCl	NaF
1	U eV[2]	0,38	0,56	0,67	0,85		0,45	0,58	0,76
2	T_{nl} K[4]	719	820	879	1143	934	1013	1073	1268
3	ΔS_{melt}^{calc} kcal / mol · K	6,36	6,23	6,10	5,15	6,47	5,99	5,81	4,89
4	ΔQ_{melt}^{calc} , kJ / mol	19,1	21,3	22,4	24,6	25,2	25,4	26,0	26,0
5	$[\Delta Q_{melt}^{calc} / U]$	50	38	33	28	95	56	44	34
6	$[\Delta S_{melt}^{calc} / U]$	16,7	11,1	9,1	6,1	17,0	13,3	10,0	6,4

№	KI	KBr	KCl	KF	RbI	RbBr	RbCl	RbF
1	0,48	0,56	0,62	0,78	0,57	0,63	0,68	0,74
2	959	1003	1043	1130	915	955	990	1048
3	6,02	6,02	5,83	5,28	5,48	5,48	5,73	5,50
4	24,1	25,3	25,4	25,0	20,1	21,8	23,7	24,0
5	50	45	40	32	21	34	34,8	32
6	12,5	10,7	9,4	6,8	9,4	8,7	8,4	7,4

Из сравнения данных, приведенных в строках 1 и 4 Табл. 1 видна пропорциональность между «прочностью» диполона U и энергией плавления кристаллов, что физически оправдано, так как оба параметра определяются энергией связи структурных частиц кристалла. Корреляция в строках 1 и 4 указывает на возможную связь процесса плавления с концентрацией диполонов, возрастающей вблизи температуры плавления. Это предположение тем интересней, что до сих пор нет единой теории плавления ЦГК.

Сопоставление строк 5 и 6 дополнительно свидетельствует о наличии корреляций соответствующих отношений в каждом семействе ЦГК.

В работе [6] впервые для оксидов MgO, CaO, SrO, BaO рассчитана основная характеристика диполонов в них – энергия связи. В таблице представлены полученные результаты. Для обнаружения физической корреляции, приведены постоянные кристаллических решеток и температуры плавления этих оксидов:

Таблица 2.

Кристалл характери- стика \	MgO	CaO	SrO	BaO
U , eV	2,197	1,818	1,420	1,238
a , Å	2,104	2,401	2,578	2,762
T , K	3075	2860	2730	2126

В той же работе рассмотрены возможные каналы образования в MgO центра окраски, аналога F – центра в ЦГК. Методом молекулярных орбиталей и квантово-механическим расчетом определена энергия основного состояния такого центра окраски: соответственно

$$-2,52 \text{ eV} \text{ и } -2,33 \text{ eV}.$$

Нам известны две публикации (теоретическая и экспериментальная), в которых для этого центра окраски в MgO получены близкие к нашим результаты: в работе [7] $E = -2,42 \text{ eV}$. Подобный результат и в экспериментальной работе [8].

Расчет смещения ближайших соседей диполона [9] показал, что они явно несимметричны и поэтому требуется перерасчет локальных колебаний ионов, расположенных вблизи диполона. Это приведет к изменению картины акустических колебаний всего кристалла, к изменению энергии кристалла с диполонами, изменению свойств центров окраски, расположенных вблизи диполонов и т.д.

Первая из указанных задач была решена автором [10]. Задача решалась в квантово-механическом приближении, путем решения уравнения Шредингера. Было получено соотношение между температурой Дебая и концентрацией одиночных вакансий и диполонов:

$$\Theta_D(c) \approx \Theta_D \left(1 - \frac{1}{2}c \right), \quad (2)$$

где Θ_D – температура Дебая для идеального кристалла, $\Theta_D(c)$ – температура Дебая для кристалла с диполонами. Как и следовало ожидать, дефекты кристаллической решетки ослабляют связь между структурными частицами, и тем самым уменьшают дебаевскую частоту, а с ней и температуру Дебая. Представлял интерес связать полученный результат с экспериментально измеряемой величиной. Такой величиной, применительно к данной проблеме, является теплоемкость (автор считает, что этот термин, связанный с мифическим теплоходом, следует заменить на «*энергоемкость*», так как эта величина действительно определяет то количество энергии, которое необходимо сообщить телу, чтобы изменить его температуру на один градус – ср. с «электроемкостью»). Для расчета концентрации вакансий и диполонов была получена формула:

$$\frac{C_V(c) - C_V}{C_V} \approx \frac{3}{2}c, \quad (3)$$

где $C_V(c), C_V$ – соответственно энергоемкости при постоянном объеме с дефектами и без них (для идеального кристалла). Комбинируя с формулой (1), можно рассчитать «чистую» концентрацию диполонов. Данная работа может стимулировать экспериментальные исследования,

так как имеется множество способов создать дефектность в кристалле (деформация, нагрев, облучение частицами или гамма – квантами и др.).

В классической теории образования дефектов по Шоттки не учитывается участие в этом процессе диполонов. Однако образование последних энергетически выгодно, так как при выходе ионов, составляющих диполон, на поверхность требуется разрыв меньшего числа связей, чем при выходе двух не ассоциированных разноименных вакансий. Кроме того, благодаря объединению разноименных вакансий высвобождается часть избыточной энергии, возникшей в кристалле при образовании дефектов. Эти и связанные с ними вопросы рассмотрены нами в работе [11].

Данный краткий обзор работ, опубликованных в последние годы, свидетельствует о наличии еще многих проблем, связанных с диполонами. А если учесть их участие в образовании диэлектрических потерь и внутреннем трении, в образовании центров окраски, в электропроводности и диффузионных процессах и т.д. и т.п. (частично это было осуществлено автором в ранних работа [12], [13], [14]), то *можно сделать вывод о важности как теоретического, так и (особенно) экспериментального изучения комплексного дефекта – диполона.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Розман Г.А. К вопросу о возникновении альфа-полосы в спектре поглощения ЩГК. – ФТТ, 1965. - Т. 7. - С. 1921-1925.
2. Розман Г.А. Графический способ определения энергии связи диполона в щелочно-галоидных кристаллах. – ФТТ, 1977. - т. 19, вып. 9. - С. 1840-1841.
3. Розман Г.А. Корреляция термодинамических характеристик щелочно-галоидных кристаллов с энергией связи диполонов. – ФТТ, 2004. -Т. 46. вып. 2. - С. 243-245.
4. Киконн И.К. Таблицы физических величин. Справочник. – М.: Атомиздат., 1976.
5. Щепкин Я.С. – ФТТ, 1981. -Т. 23, 9. 1896.
6. Розман Г.А. Расчет энергии связи диполона в оксидах щелочно-земельных кристаллов и энергии основного состояния F`-центра окраски (диполон + электрон) в MgO. – ФТТ, 1999. - Т. 41. вып. 11. С. 1976-1978.
7. То К.С., Stoneham A.M., Henderson J.W. Phys.Rev. **181**,1237,1969.
8. Кирнер Т.Н., Долгов С.А., Савихина Т.И., Тажигулов Б.Т. Труды ИФ АН Эстонии Вып. 61, 139, 1987.
9. Розман Г.А. Деформация ионной решетки диполоном. – Труды ППИ, 2002. № 6. - С. 18-20.
10. Розман Г.А. Полуэмпирический способ измерения концентрации диполонов в ионных кристаллах. – Труды ППИ, 2005. № 9.1. - С. 30-33.
11. Розман Г.А. Влияние диполонов на образование дефектов в поверхностном слое щелочно-галоидных кристаллов. – Труды ППИ, 2004. № 8. - С. 23-25.
12. Материалы Всесоюзной конференции «Физика диэлектриков и перспективы ее развития» – Л.: 1973.
13. Материалы Международной конференции «Физика диэлектриков» – Тула: 1997.
14. Материалы международной конференции «Физика диэлектриков» – СПб.: 2000.