

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548:539:548.554

И. ШАРКЕЗИ (Венгрия), А. А. ПРЕДВОДИТЕЛЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ВАКАНСИЙ И ПРИМЕСНЫХ ДИПОЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ NaCl

Влияние двухвалентных примесей на механические свойства щелочно-галлоидных кристаллов исследовались рядом авторов [1—9]. Однако до настоящего времени все еще остается неясным, оказывает ли упрочняющее действие заряженность дислокаций. В настоящей работе исследовались примесные кристаллы NaCl, полученные искусственным легированием особо чистых кристаллов, содержащих в исходном состоянии менее $2 \cdot 10^{-5}$ ат. % примесей. Очень важно, что благодаря специальным методам выращивания [10] эти кристаллы практически не содержали гидроксильных ионов OH⁻. Исследовались микротвердость кристаллов при различной нагрузке на индентор и предел текучести. Измерения микротвердости кристаллов интересны в том отношении, что они позволяют независимым образом с большей надежностью, чем для случая однородного сжатия, измерять заряд на дислокациях при комнатных температурах [11].

Из рис. 1 видно, что при малых концентрациях примеси для широкого спектра двухвалентных примесных катионов повышение микротвердости $\Delta H = H - H^0$ примесных кристаллов оказывается пропорциональным концентрации примеси c . Было также обнаружено, что микротвердость и предел текучести τ кристаллов NaCl при вариации концентрации двухвалентной примеси изменяются одинаковым образом (рис. 2) и связаны соотношением

$$\Delta H = H - H^0 = k^1 (\tau - \tau^0) = k^1 \Delta \tau, \text{ где } k^1 = 32. \quad (1)$$

Обычно считается, что изменения механических характеристик щелочно-галлоидных кристаллов определяются взаимодействием дислокаций с диполями. Данное утверждение аргументируется тем, что эти изменения оказываются пропорциональными концентрации диполей. Однако определенный вклад могут вносить и другие эффекты. В [9] были приведены некоторые данные, указывающие на то, что повыше-

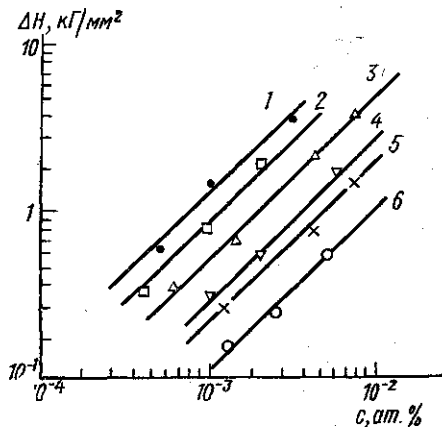


Рис. 1. Зависимость изменения микротвердости ΔH от концентрации двухвалентной примеси c в кристаллах NaCl: 1 — Sr, 2 — Pb, 3 — Ca, 4 — Mn, 5 — Mg, 6 — Ba

ние микротвердости ΔH может происходить не только за счет упругого взаимодействия дислокаций с диполями, но также за счет эффекта зарядженности дислокаций в ионных кристаллах. При этом упругое взаимодействие дислокаций с диполями должно быть пропорционально числу диполей, а вклад электрических взаимодействий дислокаций с вакансиями — квадрату числа вакансий [9, 11]. Учитывая эти обстоятельства, ΔH может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta H = H - H^0 = H_q + H_d = AN_v^2 + BN_d, \quad (2)$$

где N_d — концентрация диполей, равная pc , а концентрация свободных вакансий $N_v = (1-p)c$. Доля вакансий p , находящихся в ассоциации с примесными ионами, может быть рассчитана на основании закона действующих масс:

$$\frac{p}{(1-p)^2} = zc \exp \left\{ \frac{E_a}{kT} \right\},$$

E_a — энергия ассоциации, z — ориентационный комбинаторный множитель. Следовательно, слагаемые в (2) не являются независимыми. Следует подчеркнуть, что указанные соображения не противоречат тому, что изменения напряжения течения или микротвердости при малых концентрациях примесей должны быть пропорциональны концентрации диполей, так как квадрат числа вакансий приблизительно пропорционален числу вакансий, связанных в диполи [9, 11]. Таким образом, зная E_a и значения микротвердости H_1 и H_2 для двух концентраций примесей c_1 и c_2 , можно определить константы A и B , т. е. «компоненты» микротвердости для разных примесей.

M^{2+}	$r, \text{ \AA}$	$A, \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$B, \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$E_a, \text{ эВ}$ [13]	$H_q, \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$H_d, \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$H_q + H_d, \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2}$	$\Delta \lambda^*$
Mg	0,65	$4 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^4$	0,34	0,3	0,4	0,7	0,175
Mn	0,8	$4 \cdot 10^{10}$	$2,2 \cdot 10^4$	0,33	0,3	0,6	0,9	0,257
Ca	0,99	$4 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^4$	0,3	0,9	0,8	1,7	0,35
Sr	1,13	$4 \cdot 10^{10}$	$12 \cdot 10^4$	0,45	0	4	4	1,4
Pb	1,21	$4 \cdot 10^{10}$	$8,8 \cdot 10^4$	0,47	0	2,7	2,7	1,03
Ba	1,35	$4 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^4$	0,76	0	0,4	0,4	0,128

В таблице приведены результаты расчетов, проведенные на основании данных рис. 1. Видно, что в случае примесей Mn, Mg и Ca величины H_q и H_d одного порядка, а в случае Sr, Ba и Pb $H - H^0 \approx H_d$. Это означает, что в последнем случае заряд на дислокациях практически не играет существенной роли в процессах микровдавливании. С этим заключением хорошо согласуется тот факт, что в случае примеси Sr, Ba, Pb проводимость и заряд на дислокациях [11], оцениваемый по эффекту Степанова [12], малы по сравнению с кристаллами.

NaCl, легированными Mn, Mg и Ca. Это связано с тем, что для Sr, Ba и Pb энергия ассоциации достаточно велика [13]. Поэтому практически все вакансии оказываются связанными в диполи. Из таблицы также видно, что константа A для всех примесей одинакова. Постоянство A означает, что механизм, ответственный за вклад H_q , не зависит от свойств ионов примеси — ионного радиуса, порядкового номера и т. д. Однако коэффициент B в (2), характеризующий «дипольный» вклад в микротвердость, изменяется. Согласно [14] увеличение предела теку-

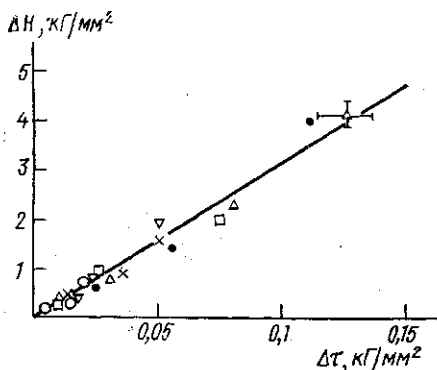


Рис. 2. Связь между изменениями микротвердости ΔH и пределом текучести $\Delta \tau$ в кристаллах NaCl с различным содержанием примеси: Δ —Ca⁺⁺, \bullet —Sr⁺⁺, ∇ —Mn⁺⁺, \times —Mg⁺⁺, \circ —Ba⁺⁺, \square —Pb⁺⁺

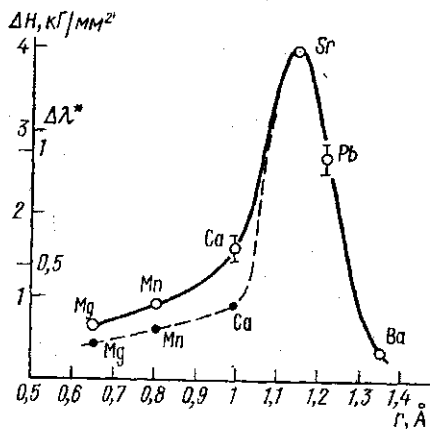


Рис. 3. Связь между изменением микротвердости ΔH (сплошная кривая) и $\Delta \lambda^*$ (пунктир) с ионным радиусом r двухвалентной примеси в кристаллах NaCl·M²⁺ ($c=3 \cdot 10^{-3}$ ат. %)

части щелочно-галогидных кристаллов с малым содержанием примеси за счет диполей определяется соотношением

$$\tau_d = k \Delta \lambda^* N_d, \quad (3)$$

где $k=1,48 \cdot 0,5 (c_{11}-c_{12}) \Delta \lambda^*$ — константа, характеризующая упругие возмущения в решетке, вызванные диполями, c_{11} и c_{12} — упругие константы. Принимая, что увеличение предела текучести примесных кристаллов, так же как и микротвердость, может быть разделено на две составляющие, из (1), (2) и (3) можно получить

$$\Delta \lambda^* = (k k^1)^{-1} B.$$

Таким образом, зная B и k^1 , можно оценить значение параметра $\Delta \lambda^*$. В таблице в последней колонке приведены рассчитанные значения $\Delta \lambda^*$, а на рис. 3 зависимости ΔH и $\Delta \lambda^*$ от ионного радиуса двухвалентной примеси. Видно, что ΔH и $\Delta \lambda^*$ изменяются подобно, а максимальное возрастание ΔH и $\Delta \lambda^*$ наблюдается для Sr. Точная причина особо сильного влияния примеси Sr на механические свойства кристаллов NaCl пока не известна. Можно только отметить, что для Sr имеет место наибольшее соответствие ионного радиуса и характерного размера вакансии. Поэтому можно думать, что диполь Sr⁺⁺⊗ \square_k должен вызывать максимальные тетрагональные искажения в решетке.

1. Pratt P. L., Chang R., Newey C. W. A. Effect of divalent metal impurity distribution, quenching rate, and annealing temperature on flow stress in ionic crystals (NaCl, LiF).—*Appl. Phys. Lett.*, 1963, 3, N 5, p. 83—85. 2. Gilman J. J. Dislocation mobility in crystals.—*J. Appl. Phys.*, 1965, 36, N 10, p. 3195—3206. 3. Урусовская А. А., Добржанский Г. Ф., Сизова Н. Л., Говорков В. Г., Мартышев Ю. Н. Упрочнение и разупрочнение кристаллов CsI примесями.—*Кристаллография*, 1968, 13, № 6, с. 1032—1038. 4. Блистанов А. А., Гусев Э. Б., Добржанский Г. Ф., Смушков И. В., Тагиева М. М., Шаскольская М. П. Влияние точечных дефектов на движение дислокаций в ионных кристаллах.—В кн.: *Динамика дислокаций*. Харьков, 1968, с. 470—480. 5. Обухова О. В., Тагиева М. М., Шаскольская М. П. О влиянии состояния примеси Pb на механические свойства кристаллов KCl и NaCl.—*Кристаллография*, 1969, 14, № 5, с. 948—950. 6. Гайдученя В. Ф., Блистанов А. А., Шаскольская М. П. Термически активируемое скольжение в кристаллах LiF.—*Физ. тв. тела*, 1970, 12, № 1, с. 36—41. 7. Блистанов А. А., Гайдученя В. Ф., Тагиева М. М., Шаскольская М. П. Высокотемпературная пластичность кристаллов фтористого лития с примесью магния.—*Кристаллография*, 1972, 17, № 2, с. 361—365. 8. Andreev G. A., Smirnov V. I. Precipitation in strontium-doped sodium chloride crystals.—*Phys. Stat. Sol.*, 1973, a15, N 1, p. 207—213. 9. Шаркези И., Предводителев А. А. Влияние количества и состояния одновалентной и двухвалентной примеси на механические свойства кристаллов NaCl.—*Кристаллография*, 1977, 22, № 4, с. 784—791. 10. Voszka R., Raksányi K., Berkes L. Zone refining of alkali chlorides and bromides.—*Kristall und Techn.*, 1970, 5, N 3, p. 409—412. 11. Tóth A., Kiss J. L. Estimation of the electric charge by dislocations in NaCl crystals.—*Phys. Stat. Sol.*, 1973, a19, N 1, p. K61—K64. 12. Stepanov A. W. Über den Mechanismus der plastischen Deformation.—*Z. f. Physik*, 1933, 81, N 7—8, p. 560—564. 13. Teltow J. Zur Ionenleitung und Fehlordnung von Silberbromid mit Zusätzen zweiwertiger Kationen.—*Ann. Phys.*, 1949, 5, N 1, p. 63—88. 14. Frank W. Thermally activated dislocation motion in a solid containing a multiple spectrum of dislocation obstacles.—*Phys. Stat. Sol.*, 1968, 26, N 1, p. 197—206.

Поступила в редакцию
29.08.78

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1981, т. 22, № 1

УДК 621.372.2

В. Ф. МАРЧЕНКО, А. М. СТРЕЛЬЦОВ

О ФОРМЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В КУБИЧНОЙ СРЕДЕ БЕЗ ДИСПЕРСИИ

В квадратичной нелинейной среде без дисперсии характерным искажением синусоидальной волны является образование профиля пилообразной формы (акустические волны в газодинамике, волны на поверхности мелкой воды и т. п.). В этих средах нелинейности более высокого порядка, в первую очередь кубическая, значительно меньше квадратичной и поэтому не оказывают существенного влияния на форму ударной волны (ср. [1]). Для электромагнитных волн возможна ситуация, когда основной нелинейностью среды является кубическая, а дисперсия отсутствует в широком диапазоне частот. В таких средах возможно формирование ударных волн, имеющих профиль, отличный от классического. Ниже сообщается об экспериментальном наблюдении таких волн в искусственной линии передачи, заряд в которой зависит от поля по закону

$$q = C_0 u + C_3 u^3 + \dots, \quad (1)$$

где C_0 — начальная емкость ячейки линии.