

Результаты теоретического анализа позволяют утверждать, что при- рода структурного перехода из гексагональной в орторомбическую фазу не обусловлена наличием магнитных фазовых переходов в Fe_2P . Однако, как видно из эксперимента, магнитный переход при T_N (см. рисунок) и структурные искажения, выраженные в аномальном поведении $a(T)$, согласуются по температуре, т.е. между ними существует корреляция. Из этого следует, что структурный переход является основным и «тянет» за собой магнитный переход ПМ-АФ.

Список литературы

- [1] Goodenough J.B. // *Solid State Chem.* 1973. V. 7. N 1. P. 428-447.
- [2] Lundgren L., Tarmohamed G., Beckman O., Carlsson B., Rundqvist S. // *Phys. Scripta.* 1978. V. 17. N 1. P. 39-48.
- [3] Kadomatsu H., Isoda M., Tohma K. et. al. // *J. Phys. Soc. Japan.* 1985. V. 54. N 7. P. 2690-2699.
- [4] Zavadskii E.A., Medvedeva L.I., Filippov A.E. // *JMMM.* 1984. V. 43. N 1. P. 53-58.
- [5] Khartsev S.I., Medvedeva L.I., Zavadskii E.A. // *JMMM.* 1992. V. 111. N 1. P. 189-198.
- [6] Jablonskii D.A., Medvedeva L.I. // *Physica.* 1990. V. B167. P. 125-132.
- [7] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986.

Донецкий физико-технический институт
АН Украины

Поступило в Редакцию
4 ноября 1992 г.

УДК 535.343.2; 538.95

© Физика твердого тела, том 35, № 6, 1993
Solid State Physics, vol. 35, N 6, 1993

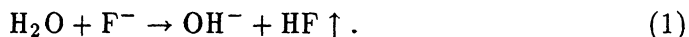
ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА И ЗАРЯД ДИСЛОКАЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ LiF

*З.Г.Ахведиани, М.В.Галусташвили, Д.Г.Дрияев,
И.А.Политов, З.К.Саралидзе*

В примесных щелочно-галоидных кристаллах наличие в решетке двухвалентного металла из-за требования электронейтральности приводит к увеличению концентрации катионных вакансий, а присутствие отрицательных двухвалентных ионов (в основном это бывает O^{2-}) — к увеличению концентрации анионных вакансий.

Одним из способов изменения в ионных кристаллах концентрации двухвалентной анионной примеси является их высокотемпературная обработка в парах воды [1]. При такой обработке в объем кристалла проникают возникающие в результате диссоциации молекул воды ионы OH^- , которые в дальнейшем могут претерпеть распад с образованием ионов O^{2-} в анионных узлах решетки.

В работах [1,2] была предложена следующая реакция, по которой происходит насыщение кристаллов CaF_2 ионами OH^- :



Согласно этой реакции, ион H^+ объединяется с узельным ионом F^- , образуя выделяющийся из кристалла фтористый водород HF. Вакант-

	До обработки		После обработки	
	ионы OH^- (в долях 10^{-6})	заряд дисл. $Q, 10^{-12}$ Кл/м	ионы OH^- (в долях 10^{-6})	заряд дисл. $Q, 10^{-12}$ Кл/м
LiF-1	6	-3	630	-10
LiF-2	25	+14	930	+4
LiF-3	8	+1	850	-2

ный узел иона F^- занимает ион OH^- , который диффундирует в глубь кристалла. В дальнейшем возможен распад иона OH^- на ион O^{2-} в анионном узле и ион H^+ , который образует с F^- нейтральную молекулу HF [2].

Если предположить возможность протекания подобной реакции в щелочно-галогидных кристаллах, то в зависимости от места локализации молекулы HF (анионный узел или междоузлие) концентрация анионных вакансий может остаться неизменной или возрасти.

Нами была разработана методика [3], позволяющая с хорошей точностью измерять линейную плотность динамически равновесного заряда дислокаций. Следуя принятому в настоящее время механизму заряжения дислокации путем «заметания» («sweep-up») движущейся дислокацией свободных вакансий обоого знака [4,5], мы считаем заряд параметром, чувствительным к изменению их концентрации. Поэтому в настоящей работе эта методика была применена для исследования возможности и особенностей протекания вышеописанных реакций в кристаллах LiF.

Исследуемые кристаллы LiF отжигались в парах воды при температуре 750°C 35 ч, а затем закалялись до комнатной температуры (аналогично тому, как описано в работах [6,7]). Измерения заряда проводилось при комнатной температуре. По спектрам инфракрасного поглощения регистрировалась концентрация свободных ионов OH^- .

Обработка в парах воды для всех случаев приводит к сильному обогащению кристаллов свободными ионами OH^- и существенному сдвигу линейной плотности заряда дислокаций в отрицательную сторону. Для иллюстрации в таблице приведены значения заряда дислокаций и концентрации свободных ионов OH^- до и после термообработки для трех образцов различных плавок, существенно отличающихся друг от друга по исходным значениям заряда. Следует отметить, что в кристаллах, подвергнутых аналогичной термообработке без воздействия паров воды, изменения заряда практически не было.

Сдвиг заряда в отрицательную область может быть следствием либо увеличения концентрации катионных вакансий, либо уменьшения концентрации анионных вакансий и должен определяться суммарным влиянием этих двух факторов. Однако известно, что в процессе гидролиза LiF наблюдается рост числа различного вида сложных комплексов, связывающих катионные вакансии [6] и тем самым уменьшающих их концентрацию, что подтверждается в этой же работе уменьшением ионной проводимости. Поэтому наиболее вероятной причиной сдвига заряда дислокации может быть уменьшение концентрации анионных вакансий.

Для объяснения уменьшения концентрации анионных вакансий следует предположить, что механизм гидролиза, описанный в начале статьи, не является единственным. По-видимому, некоторая часть ионов OH^- проникает в кристалл одновременно с ионами H^+ . При этом ионы H^+ либо остаются в междоузлии, либо объединяются в узлах с F^- , образуя молекулу HF , либо объединяются в узлах с O^{2-} , восстанавливая узельный OH^- (аналогично тому, как было предложено в работе [8] для CaF_2), и не меняют концентрацию анионных вакансий. Соответствующие ионы OH^- , продиффундировав в кристалл, занимают анионные вакансии, уменьшая тем самым их концентрацию. Контрольное исследование изменения концентрации свободных анионных вакансий в процессе высокотемпературного гидролиза, проведенное по спектрам окрашивания кристаллов рентгеновскими лучами по методу [9], действительно показало ее уменьшение для всех трех типов кристаллов.

Таким образом, нами обнаружено, что при высокотемпературном гидролизе кристаллов LiF наряду с интенсивно протекающей и хорошо известной реакцией (1) существует другой механизм гидролиза, приводящий к уменьшению концентрации анионных вакансий.

Авторы благодарят А.И.Наскидашвили за проведение рентгеновского облучения образцов.

Список литературы

- [1] Sierro J. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. N 6. P. 2183-2184.
- [2] Gatlow C.R.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1977. V. 38. N 10. P. 1131-1136.
- [3] Galustashvili M.V., Driyaev D.G., Politov I.A., Saralidze Z.K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1989. V. 114. P. 99-104.
- [4] Whitworth R.W. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 2. P. 203-304.
- [5] Kataoka T., Colombo L., Li J.C.M. // Phil. Mag. A. 1984. V. 49. N 3. P. 409-411.
- [6] Stoebe T.G. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. N 8. P. 1375-1382.
- [7] Guchelsberger K. // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. N 11. P. 1209-1216.
- [8] Bollmann W. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 57. N 2. P. 601-607.
- [9] Mitchell P.V., Wiegand D.A., Smoluchowski R. // Phys. Rev. 1961. V. 121. N 2. P. 484-498.

Институт физики АН Грузии
Тбилиси

Поступило в Редакцию
20 января 1993 г.