

УДК 548.5.01; 538.91—405

РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА Sr^{2+} В КРИСТАЛЛАХ KCl В. П. Кулигина, Г. В. Птицын, Г. Х. Розенберг,
М. И. Шахнович, И. М. Красовицкая

Методом декорирования на электронно-микроскопическом уровне исследован процесс распада в системе $\text{KCl} : \text{Sr}^{2+}$. Установлено, что при низких температурах наблюдается следующая цепочка превращений: образование агрегатов примеси \rightarrow рост выделений фазы Сузуки \rightarrow зарождение на них частиц $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl} \rightarrow$ переход к стабильной фазе SrCl_2 . С повышением температуры цепочка превращений сокращается — из процесса распада исключаются начальные стадии. Определены энергии активации диффузии Sr^{2+} и процесса растворения в кристаллах KCl выделений SrCl_2 , $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$, $\text{SrCl}_2 \times 6\text{KCl}$. Изучена эволюция формы выделений новой фазы на начальных этапах их роста.

Широкое применение легированных щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) в современной технике обуславливает необходимость детального изучения процесса распада пересыщенных твердых растворов в этих системах. Однако в случае малых концентраций примеси существующие методы дают возможность изучать преимущественно либо только начальные, либо конечные стадии процесса [1] и не позволяют восстановить целостную картину распада. В то же время в работе [2] было показано, что метод декорирования на электронно-микроскопическом уровне может быть использован не только для качественного наблюдения крупных агрегатов примеси или выделений новой фазы, но и для определения локальных концентраций твердого раствора. Это значительно расширяет возможности метода, поскольку параллельное наблюдение как за образованием предвыделений и выделений, так и за изменением состояния твердого раствора позволяет использовать вакуумное декорирование для изучения практически всех стадий процесса распада.

В данной работе на основе такого методического подхода проанализирован процесс распада твердого раствора Sr^{2+} в кристаллах KCl . Изучение этой системы было проведено ранее рядом авторов [3-6], однако промежуточные стадии процесса исследованы в ней явно недостаточно. В связи с этим остается открытым вопрос как о закономерностях фазовых превращений в кристаллах $\text{KCl} : \text{Sr}$, так и о конечных продуктах распада [5, 6].

1. М е т о д ы и с с л е д о в а н и я

Исследовались кристаллы $\text{KCl} : \text{Sr}$, выращенные по методу Киропулоса. Образцы охлаждались от 750°C со скоростью ~ 300 град/мин (закалка) и старились в изотермическом режиме в интервале температур $T=100\div 300^\circ\text{C}$. Осаждение золота проводилось непосредственно после скальвания кристаллов в вакууме $\sim 10^{-6}$ Тор. Условия декорирования выбирались аналогично [7] так, чтобы зарождение островков золота происходило на ближайших к поверхности ионах примеси. Чтобы исключить возможность изменения состояния примеси в процессе декорирования кристаллов, температура подложки выбиралась равной температуре изотермических отжигов образцов. Концентрация твердого раствора C опре-

делялась на основе градуировочной зависимости плотности декорирующих частиц от содержания примеси в закаленных образцах из соотношения $C = K\Delta n$, где Δn — разность плотностей частиц на примесных и чистых образцах, $K = 2.1 \cdot 10^{-15}$ см⁻²·мол. дол. [7]. Для анализа однородности твердого раствора фотографировались случайным образом выбранные участки поверхности скола и строились гистограммы числа участков M с определенной плотностью частиц Δn [8]. С целью получения независимой информации об образовании выделений новых фаз были проведены аналогично [4] измерения плотности кристаллов (ρ).

2. Результаты эксперимента и обсуждение результатов

Изучалось изменение плотности и характера распределения декорирующих частиц на поверхности скола кристаллов KCl : Sr ($C = 3.4 \times 10^{-2}$ мол. %) при старении. Наблюдения показали, что существуют три характерные области температур, отличающиеся как кинетикой протекания процесса распада, так и образованием различных промежуточных фаз.

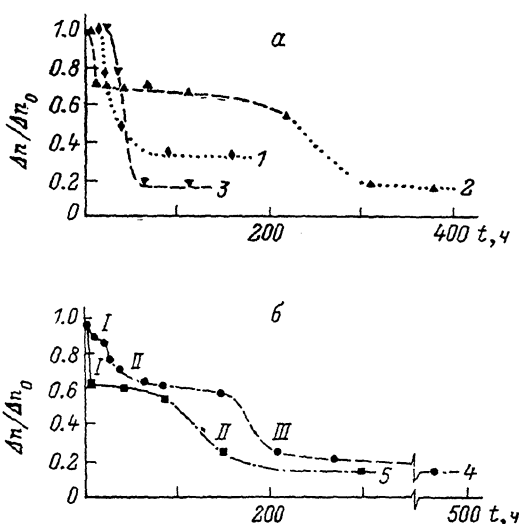


Рис. 1. Зависимость относительной плотности декорирующих частиц $\Delta n(t)/\Delta n(0)$ от времени отжига кристаллов KCl : Sr.

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 300, 2 — 250, 3 — 200, 4 — 150, 5 — 100. Сплошные линии соответствуют образованию простейших кластеров, штрихпунктирные — росту выделений $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{KCl}$, штриховые — $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$, пунктирные — SrCl_2 .

При высоких температурах (для $C = 3.4 \cdot 10^{-2}$ мол. % $T \geq 270^\circ\text{C}$) процесс распада одностадийен, о чем свидетельствует единственный резкий спад на кривой зависимости $\Delta n(t)$ (рис. 1, а, кривая I). Анализ гистограмм, проведенный аналогично [7], показывает, что спад в зависимости $\Delta n(t)$ сопровождается заметным размытием максимума на гистограммах, свидетельствующим о появлении значительных неоднородностей в распределении твердого раствора по кристаллу. После того как плотность частиц перестает изменяться со временем, полуширина пика на гистограммах уменьшается, а величина его растет, т. е. распределение твердого раствора вновь становится однородным, но при меньших значениях его концентрации. Рассмотренные изменения в зависимости $\Delta n(t)$ и гистограммах обусловлены образованием выделений новой фазы. Действительно, на картинах декорирования становятся заметны, как правило, ограниченные, анизометричные неоднородности A (рис. 2), характер декорирования которых отличен от остальной поверхности скола. Количество участков A растет

симбатно уменьшению числа частиц золота на остальной поверхности и изменению плотности кристаллов (рис. 3). Оценка относительного объема $\Delta V/V_0$, занимаемого в кристалле участками A , по их суммарной площади на единицу поверхности скола [9] и существенное увеличение значения ρ ,

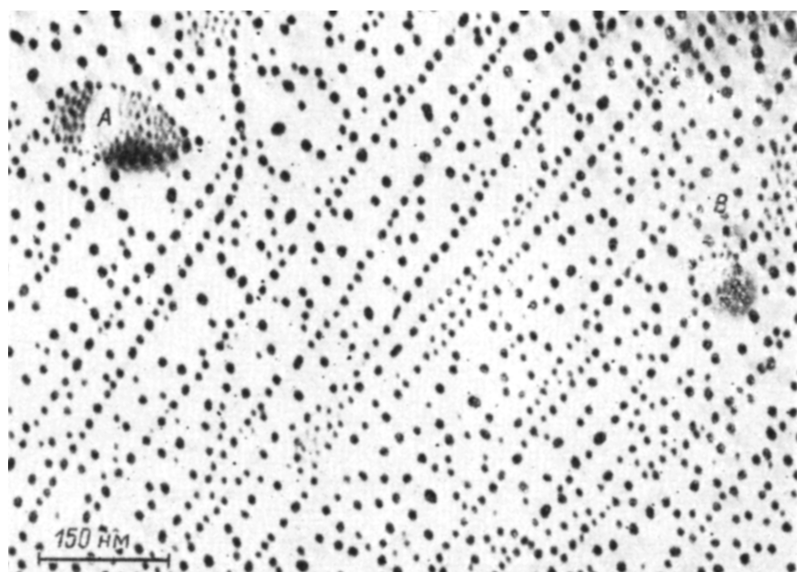


Рис. 2. Декорирование золотом выделений SrCl_2 (A) и $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$ (B) в кристаллах KCl.

свидетельствующее о выходе связанных с примесью вакансий из кристалла [4], указывают на то, что новой фазой является SrCl_2 . Это согласуется с данными рентгеновского фазового анализа, проведенного ана-

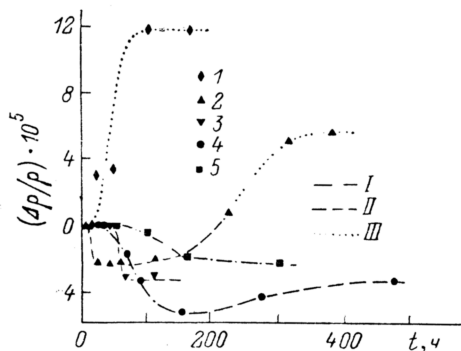


Рис. 3. Зависимость относительного изменения плотности кристаллов KCl : Sr от времени отжига.

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 300, 2 — 250, 3 — 200, 4 — 150, 5 — 100. I — образование и рост выделений $\text{SrCl}_2 \times 6\text{KCl}$, II — $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$, III — SrCl_2 .

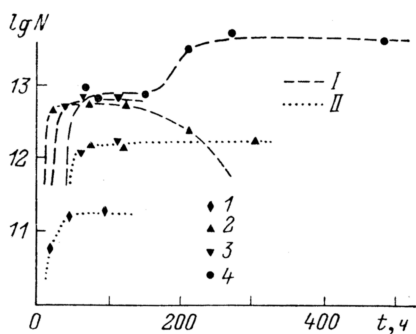


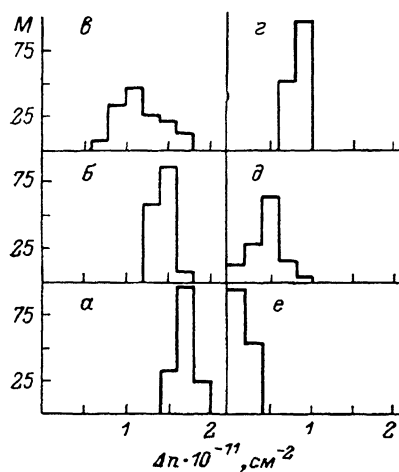
Рис. 4. Зависимость плотности выделений $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$ (I) и SrCl_2 (II) от времени отжига.

$T, ^\circ\text{C}$: 1 — 300, 2 — 250, 3 — 200, 4 — 150.

логично [6]. Плотность выделений этой фазы N_0 может быть рассчитана из соотношения $N_0 = n_s/h$, где n_s — количество участков A на единицу площади поверхности; h — толщина приповерхностного слоя, в котором находятся декорируемые выделения (h определяется размером, формой выделений и минимальной разрешаемой величиной участков A). Полученные результаты приведены на рис. 4. Близкие значения N_0 дала и оценка

числа выделений по величине их среднего объема и изменению концентрации твердого раствора.

При более низких температурах ($170 \leq T \leq 270 \text{ }^\circ\text{C}$) наблюдаются уже два характерных спада величины $\Delta n(t)$ с последующим выходом ее на плато (рис. 1, а, кривая 2) и аналогичные описанным выше изменения гистограмм. Первый спад сопровождается уменьшением плотности кристаллов (рис. 3) и появлением на картинах декорирования нового типа неоднородностей В (рис. 2). Их форма при размерах $d \geq 20$ нм преимущественно округлая, а при $d \leq 20$ нм появляется огранка. В дальнейшем становится заметным также незначительное количество участков А (рис. 4). Рост этих участков сопровождается растворением неоднородностей В до их полного исчезновения, увеличением плотности кристаллов



и уменьшением концентрации твердого раствора Sr (кривая 2, второй спад; эта стадия более продолжительная и не всегда прослеживалась до конца (кривая 3). Следовательно, в этом случае образованию фазы SrCl_2 предшествует возникновение метастабильных выделений. Оценка стехиометрии этих выделений по величине $\Delta V/V_0$ указывает на то, что метастабильной фазой является $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$.

Рис. 5. Гистограммы числа участков поверхности M с плотностью декорирующих частиц Δn для кристаллов $\text{KCl}:\text{Sr}$, закаленных (а) и старившихся при $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ (б–е). Время старения: б — 15, в — 40, г — 150, д — 211, е — 480 ч.

Отметим, что как число частиц $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$, так и выделений SrCl_2 не изменяется при уменьшении температуры от 250 до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4). Следовательно, зарождение как тех, так и других выделений происходит гетерогенно. При $T=300 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдаются только выделения SrCl_2 , плотность которых значительно уменьшена по сравнению с $T=200 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$. По-видимому, это обусловлено тем, что зарождение SrCl_2 может теперь происходить только непосредственно из пересыщенного твердого раствора, а не из выделений $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$.

Для низких температур ($T \leq 170 \text{ }^\circ\text{C}$) в зависимости $\Delta n(t)$ наблюдаются уже три участка (I, II, III; рис. 1, б, кривая 4) с характерным резким уменьшением и последующим выходом на плато величины n . Каждый спад сопровождается появлением значительных неоднородностей в распределении твердого раствора (размытием максимума на гистограммах рис. 5, в, д), исчезающих затем при выходе зависимости $\Delta n(t)$ на плато (рис. 5, г, е). Можно предположить, что рассмотренные изменения обусловлены последовательным образованием трех различных типов примесных преципитатов и переходом твердого раствора в равновесие с ними. Третий спад в зависимости $\Delta n(t)$ связан (см. ниже) с образованием частиц $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$, а для объяснения предшествующих необходимо сопоставление полученных результатов с данными других авторов.

Известно [10], что процесс распада твердого раствора двухвалентных металлических добавок (Me^{2+}) в ШГК включает в себя на начальных этапах агрегацию диполей $\text{Me}^{2+}-V_k$ (V_k — катионная вакансия) в простейшие кластеры различной конфигурации. В дальнейшем агрегаты, имеющие определенную структуру [10, 11], могут расти с образованием выделений фазы Сузуки. Роль этих процессов должна возрастать с понижением температуры.

Сопоставление результатов, полученных при помощи метода декорирования, с данными измерений диэлектрических потерь [3] позволяет заклю-

чить, что и в нашем случае на начальных стадиях отжига при $T \leq 170^\circ\text{C}$ происходит образование значительного числа простейших агрегатов примеси, с чем связан первый спад плотности декорирующих частиц в зависимости $\Delta n(t)$. (Наиболее четко эта стадия прослеживается при температурах $T \approx 100^\circ\text{C}$; рис. 1, б). Равновесию между агрегатами и примесно-вакансионными диполями отвечает плато I. Последующее изменение состояния твердого раствора (спад II, рис. 1, б) связано, очевидно, с ростом выделений фазы Сузуки — $\text{SrCl}_2 \times 6\text{KCl}$ (расчет [11] показывает, что для данной системы эта фаза является устойчивой). Действительно, на картинах декорирования при временах, отвечающих плато II ($T = 150^\circ\text{C}$), становятся заметны скопления декорирующих частиц квадратной формы размерами $d \leq 20$ нм. Измерения плотности кристаллов указывают на наблюдающееся при этих же временах существенное уменьшение ее величины (рис. 3), что обусловлено, как известно [4], образованием выделений метастабильных фаз.

$T_{\text{отж.}}^\circ\text{C}$	$N_{\text{II}} \cdot 10^{-14}, \text{см}^{-3}$	$C_{\text{II}} \cdot 10^2, \text{мол.}\%$	$C_{\text{I}} \cdot 10^2, \text{мол.}\%$	$C_0 \cdot 10^2, \text{мол.}\%$	$D \cdot 10^{13}, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
100	20	0.6			
130		1.2			
150	0.7	2.0	0.3		0.35
200			0.9		3
250			2.5	0.55	25
300				1.7	160

В дальнейшем процесс распада проходит через те же стадии, что и при высоких температурах. Так, третий спад зависимости $\Delta n(t)$, сопровождающийся появлением на картинах декорирования значительного числа участков B и относительным увеличением плотности кристаллов (рис. 3), обусловлен переходом к фазе $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$. Отметим, что небольшое число включений $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$ (N_B) наблюдается уже на стадии образования фазы Сузуки, причем величина N_B практически совпадает с плотностью частиц данной фазы, образующихся как при $T = 200^\circ\text{C}$, так и при 250°C (рис. 4). Это позволяет заключить, что на ранних стадиях процесса распада выделения $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$ зарождаются на определенных дефектах кристалла. Судя по величине N_B , такими дефектами могут являться в первую очередь микропоры, образующиеся при закалке кристаллов [8]. В то же время наблюдаемый при больших временах значительный рост числа частиц $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$ (рис. 4) связан, очевидно, с зарождением их на выделениях фазы Сузуки. На это указывает совпадение количеств обоих типов выделений (рис. 4; см. таблицу). Отметим, что заключительная стадия процесса распада — переход к выделениям SrCl_2 — при низких температурах для времен отжига до 500 ч не происходила.

Более детальный анализ зависимостей $\Delta n(t)$ позволяет получить ряд новых данных о величинах, характеризующих процесс распада. Так, по плотностям частиц золота, отвечающим плато на рис. 1, с учетом градуировочной зависимости $n(C)$ определены концентрации твердого раствора в равновесии соответственно с выделениями SrCl_2 (C_0), $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$ (C_{I}) и $\text{SrCl}_2 \times 6\text{KCl}$ (C_{II}) (см. таблицу). Из температурных зависимостей величин $C_0, C_{\text{I}}, C_{\text{II}}$ вычислены энергии активации процесса растворения в кристаллах KCl указанных типов выделений. Эти величины составляют соответственно $Q_0 = 0.6 \pm 0.1$, $Q_{\text{I}} = 0.38 \pm 0.05$, $Q_{\text{II}} = 0.29 \pm 0.05$ эВ. Поскольку наблюдаемая кинетика спада концентрации твердого раствора при образовании выделений новых фаз согласуется с моделью Хэма [12], то можно сделать вывод о диффузионно-лимитируемом характере их роста. Используя анализ [12], а также данные о плотности выделений SrCl_2 , $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$ и скоростях соответствующих спадов величины $\Delta n(t)$, определили значения коэффициента диффузии Sr^{2+} в KCl (D ; см. таблицу). Суммируя данные для $T = 150 - 300^\circ\text{C}$, получаем $D =$

$= 3 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{(-3330/T)} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что близко к результатам расчета [11]. Используя полученные значения D по скорости второго спада величины $\Delta n(t)$ для $T \leq 150^\circ \text{C}$, можно оценить плотность выделений фазы Сузуки (N_{II} ; см. таблицу). (Электронно-микроскопическое определение этой величины затруднено из-за малости размеров выделений). Существенная зависимость величины N_{II} от температуры указывает на то, что зарождение $\text{SrCl}_2 \times 6\text{KCl}$ происходит, по-видимому, гомогенно.

Таким образом, в зависимости от температуры старения и величины начального пересыщения процесс распада в рассматриваемой системе имеет ряд характерных особенностей. При относительно высоких температурах и низких пересыщениях $(C - C_0)/C_0 \approx 1$ из твердого раствора зарождаются непосредственно частицы SrCl_2 . Уменьшение температуры приводит к тому, что возникновению и росту частиц SrCl_2 предшествует образование выделений $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$. При еще более низких температурах и высоких пересыщениях на ранних стадиях возникают также агрегаты примеси, а затем и выделения фазы Сузуки, т. е. наблюдается уже последовательное зарождение ряда новых фаз, как правило, на предшествующих выделениях. Все указанные превращения сопровождаются увеличением доли SrCl_2 в стехиометрии сменяющих друг друга фаз, а также уменьшением равновесной концентрации твердого раствора.

Следовательно, наиболее полная цепочка превращений при распаде твердого раствора Sr^{2+} в кристаллах KCl выглядит следующим образом: образование агрегатов примеси \rightarrow рост определенного типа агрегатов в выделения фазы Сузуки \rightarrow зарождение на них частиц $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl} \rightarrow$ \rightarrow возникновение фазы SrCl_2 , которая, судя по полученным результатам, и является стабильным образованием в данной системе. С ростом температуры цепочка превращений сокращается — из процесса распада постепенно исключаются начальные стадии. Таким образом, изменяя начальное пересыщение, температуру и время отжига кристаллов, можно в широких пределах варьировать количество, размеры и структуру выделений, образующихся в процессе распада, а соответственно механические и оптические свойства образцов.

В заключение рассмотрим закономерности изменения морфологии частиц наблюдаемых фаз с ростом их размеров. В случае частиц $\text{SrCl}_2 \times 2\text{KCl}$ форма сечений выделений плоскостями скола $\langle 100 \rangle$ (участки B) изменяется от округлой ($d \leq 20 \text{ нм}$) до квадратов со сторонами, совпадающими с направлениями $[110] \text{ KCl}$ ($d \geq 20 \text{ нм}$). Последние соответствуют октаэдрам с гранями, параллельными $\langle 111 \rangle \text{ KCl}$ (в пользу этого свидетельствует и характер оттенения выделений углеродом). Характерный размер, при котором происходит изменение формы частиц ($d \approx 20 \text{ нм}$), хорошо согласуется с рассчитанным из соотношений [13].

В случае частиц SrCl_2 сечения выделений (участки A) при $d \leq 30 \div 40 \text{ нм}$ представляют собой квадраты со сторонами, параллельными $[100] \text{ KCl}$. Такие сечения отвечают кубу с гранями, параллельными $\langle 100 \rangle \text{ KCl}$. При увеличении размера выделений форма сечений изменяется: наблюдаются два характерных типа участков A . Первый — вытянутые в направлениях $[110] \text{ KCl}$ шириной 50—100 нм и длиной до 5 мкм, а также округлые участки размерами 50—100 нм. Это соответствует взаимно перпендикулярным сечениям стержней SrCl_2 , направленных по $[110] \text{ KCl}$. Второй тип участков — вытянутые в направлениях $[130]$ либо $[110]$ шириной 50—100 нм и длиной 200—400 нм. Таким сечениям отвечают пластины, лежащие в плоскостях $\langle 113 \rangle$ либо $\langle 331 \rangle$. (Подобные выделения наблюдались в [4]).

Следовательно, при увеличении размеров форма выделений изменяется от кубической к пластинчатой или стержневидной, что согласуется с предсказаниями [13].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

[1] Hartmanova M. // Phys. St. Sol. (a). 1971. V. 7. N 2. P. 303—324.

[2] Птицын Г. В., Розенберг Г. Х., Чайковский Э. Ф. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 1. С. 280—282.

- [3] Cook J. S., Dryden J. S. // Proc. Phys. Soc. 1962. V. 80. N 514. P. 479—488.
- [4] Andreev G. A., Klimov V. A. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 46. N 2. P. 421—426.
- [5] Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник. Ч. II. М.: Металлургия, 1977. 303 с.
- [6] Буравлева М. Г., Соيفер Л. М., Ткаченко В. Ф., Шахнович М. И. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1982. Т. 18. № 3. С. 501—504.
- [7] Молявко В. П., Птицын Г. В., Розенберг Г. Х., Шахнович М. И. // Изв. АН СССР, физ. 1988. Т. 52. № 7. С. 1327—1330.
- [8] Розенберг Г. Х., Буравлева М. Г., Чайковский Э. Ф. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 7. С. 2084—2088.
- [9] Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. 272 с.
- [10] Strutt J. E., Lilley E. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 33. N 1. P. 229—239.
- [11] Bannon N. M., Corish J., Jacobs P. W. M. // Phyl. Mag. 1985. V. A51. N 6. P. 797—814.
- [12] Нам Ф. Э. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. P. 1518—1524.
- [13] Хачатурян А. Г. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 8. С. 2709—2718.

НПО «Монокристаллреактив»
Харьков

Поступило в Редакцию
2 ноября 1988 г.
В окончательной редакции
1 февраля 1989 г.