

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Р. Д. ДЖАПАРОВ, Д. А. АСАНБАЕВА

(Представлена научным семинаром лаборатории ЭнЭлИС при НИИ ФТТ)

### Введение

Многие ионные бинарные твердые растворы, однородные и равновесные при высокой температуре, распадаются на две равновесные фазы при более низких температурах. Процесс распада приводит к неоднородности твердого раствора и увеличению числа нарушений в его объеме. Такое структурное изменение твердого раствора влияет на физические свойства и, в частности, его диэлектрические потери.

Цель данного исследования — выяснение характера влияния распада ионных твердых растворов на их диэлектрические потери. Вместе с тем проводился рентгеновский контроль распада твердых растворов, а также измерялся спектр поглощения  $F$ -центров в этих же образцах.

В качестве объектов исследования были выбраны твердые растворы  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ ,  $\text{NaBr} - \text{KBr}$ , где в основе механизма распада лежит процесс сегрегации катионов, заполняющих октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки анионов и  $\text{KBr} - \text{KJ}$ , где распад осуществляется путем сегрегации анионов. В этой работе исследовались только эквимольные составы вышеуказанных систем.

Хлориды калия и натрия образуют непрерывный ряд твердых растворов с областью распада ниже  $500^\circ\text{C}$  [1]. Бромиды калия и натрия образуют непрерывный ряд твердых растворов с критической точкой взаимной растворимости, соответствующей температуре  $365^\circ\text{C}$  и составу  $40 \text{ мол}\% \text{ KBr}$  [2].

Система  $\text{KBr} - \text{KJ}$ , по данным Тамана [2], имеет критическую точку взаимной растворимости при  $250^\circ\text{C}$  и  $40 \text{ мол}\% \text{ KJ}$ , а по данным Попова и др. [3], эти растворы не распадаются при комнатной температуре в отсутствие влаги.

### Методика эксперимента

Кристаллы твердых растворов выращивались по методу Киропулоса с последующей закалкой. Выращивание производилось в обычной воздушной среде. Исходными препаратами служили реактивы «хч.». Закалка кристаллов выполнялась следующим образом: выращенный монокристалл охлаждался до температуры, немного выше границы полной взаимной растворимости, затем резко охлаждался на воздухе и помещался в сухое трансформаторное масло.

Из одного кристалла изготавливались три серии образцов. Первая серия предназначалась для измерения  $\text{tg}\delta$ , вторая — для исследования спектров поглощения и третья — для рентгеновского исследования.

Измерение угла диэлектрических потерь и проводимости производилось на установке комплексного измерения, разработанной в Томском политехническом институте по схеме неуравновешенного моста аналогично установке Б. И. Ворожцова [4]. Диэлектрические потери в кристаллах твердых растворов изучались в области частот от 50 до 5000 гц и в температурном интервале от 20 до 300°C в вакууме ( $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  мм Hg). В качестве электродов на образцы наносился аквадаг.

Спектры поглощения твердых растворов системы NaCl — KCl были измерены на спектрофотометре СФ-4А при комнатной температуре. Измерения производились непосредственно после облучения в темноте рентгеновыми лучами в воспроизводимых условиях (60 кв, 10 ма) при комнатной температуре в течение 2 часов (рентгеновская трубка БСВ-1 с вольфрамовым антикатодом, аппарат УРС-70). Во избежание влияния влаги во время измерения и облучения все образцы были покрыты вакуумным маслом ВМ-1. В измеряемой области длин волн масло ВМ-1 прозрачное.

Рентгенограммы твердых растворов снимались в камере РКСО неподвижных образцов, покрытых также маслом ВМ-1, в положениях, близких к отражающему для рефлекса 200 исходного раствора. Последовательные повороты образцов на 1—3° осуществлялись вокруг оси [100] исходных кристаллов твердого раствора. Использовалось смешанное излучение медного антикатада. Рентгенограммы образцов снимались до и после распада.

После фиксирования исходного состояния на лауэграмме (от одного образца) и снятия спектра поглощения на СФ-4А (от другого) оба образца вместе с тем, который был предназначен для измерений  $\text{tg}\delta$ , помещались в ячейку, где и производился отжиг с одновременным измерением  $\text{tg}\delta$ . В ячейке поддерживался вакуум  $10^{-2} + 10^{-3}$  мм Hg. Таким образом исключалось влияние влаги воздуха и одновременно обеспечивался одинаковый режим отжига всех образцов.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

При нагревании до 135°C образцов эквимольного состава твердого раствора NaCl — KCl наблюдаются, начиная от комнатной температуры, омические потери (рис. 1) в отличие от чистых компонентов, в которых имеется релаксационная часть потерь. Проводимость образцов растет с увеличением температуры (рис. 1). Вероятно, в исходных образцах имеются слабосвязанные ионы, которые способны при относительно низких температурах участвовать в проводимости.

Во время отжига при 135°C сначала диэлектрические потери уменьшались за 7 часов в 5 и 20 раз соответственно частотам 50 и 5000 гц. Отжиг больше 7 часов не давал существенных изменений, и диэлектрические потери стремились к насыщению.

Проводимость также уменьшается в зависимости от времени отжига. Это объясняется тем, что по мере увеличения степени распада уменьшается количество ионов, участвующих в проводимости. Со временем увеличиваются размеры частиц выделяющихся фаз за счет дальнейшей сегрегации катионов, при этом уменьшается количество диффундирующих ионов.

Такая же картина наблюдалась и при температуре 160°C. Н. П. Богородицкий и др. [5] при изменении  $\text{tg}\delta$  на частоте 1 Мгц при температуре 200°C на поликристаллических закаленных образцах такого же состава наблюдали, что диэлектрические потери со временем проходят через максимум. На образцах, полученных медленным охлаждением, изменения диэлектрических потерь не наблюдалось. Авторы

считали, что диэлектрические потери, обусловленные релаксацией ионов, оказываются особенно заметными в состоянии их распада.

А. М. Елистратов и Р. А. Звинчук [6] исследовали процесс зарождения и развития неоднородностей (при изотермическом распаде) в монокристаллах неравновесных (пересыщенных) твердых растворов этой системы. Авторы показали, что для средних составов хлорида калия и натрия процесс быстрого разбиения монокристаллов пересыщенного раствора на упругосвязанные микрообласти, по составу и пара-

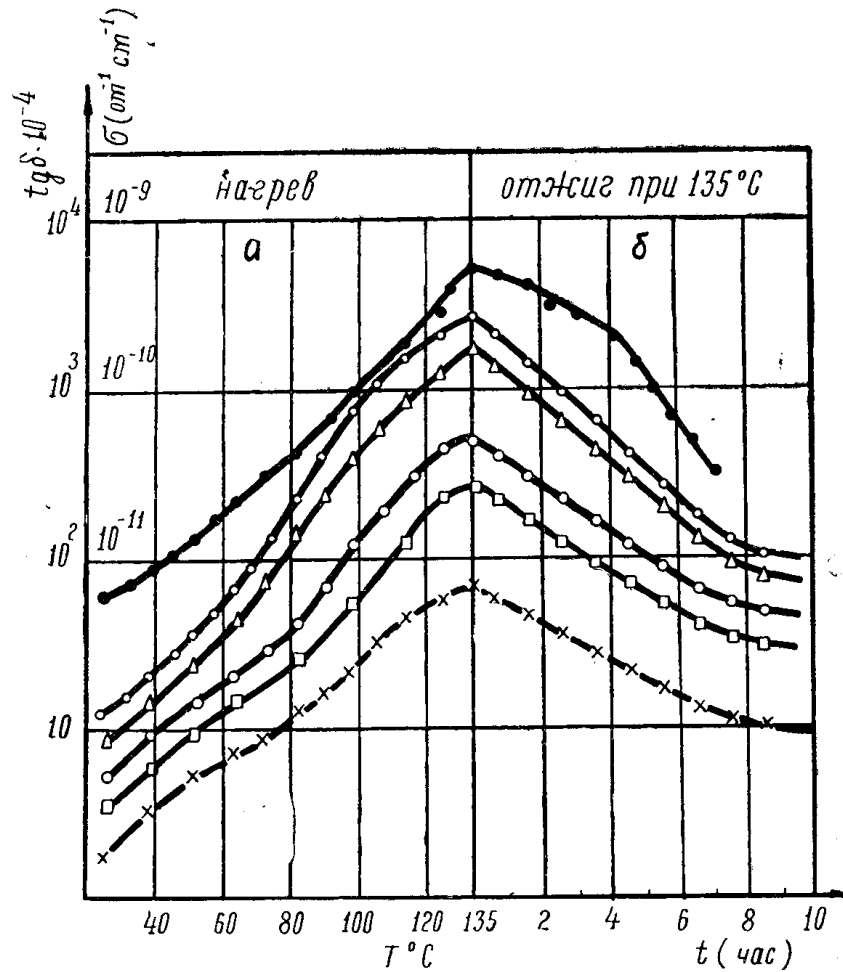


Рис. 1. Диэлектрические потери и проводимость эквимолярного состава твердого раствора NaCl—KCl (—●— $\sigma$ , —50 гц, — $\Delta$ —100 гц, — $\circ$ —500 гц, — $\square$ —1000 гц, — $\times$ —5000 гц): а) в зависимости от температуры; б) в зависимости от времени отжига при 135°C

метрам соответствующие равновесным фазам, есть первая стадия распада. При первой стадии распада кристалл находится в напряженном состоянии. Вторая стадия — рекристаллизация равновесных фаз, окончательное установление двухфазного равновесия. Происходит рост одних микрообъемов за счет других того же состава. При этом постепенно снимаются напряжения в твердом растворе.

Следует отметить, что при первой стадии распада диэлектрические потери должны пройти через максимум из-за повышенного напряжения в кристалле. Во второй же стадии из-за понижения напряжений диэлектрические потери должны уменьшаться.

Уменьшение диэлектрических потерь при изотермическом отжиге в наших случаях соответствует второй стадии распада. На рентгенограммах исходных образцов, кроме резко выраженных лауэпэтен, соответствующих твердому раствору, видны две системы слабых равномерных дебаевских колец, что свидетельствует о малой степени распада. Поэтому в нашем случае не обнаружился ожидаемый максимум, из-за того, что первая стадия прошла еще во время закалки.

На рентгенограммах образцов после распада наблюдаются две системы интенсивных дебаевских колец с местными усилениями. Также имеются следы лауэпэтен, соответствующие исходному состоянию. Образование двух систем линий с местными усилениями говорит о том, что образцы в значительной степени распались на две равновесные фазы. При этом наблюдается строго взаимно параллельная текстура обеих выделяющихся фаз.

Эквимольный состав твердого раствора  $\text{NaBr} - \text{KBr}$  качественно повторяет поведение твердого раствора  $\text{NaCl} - \text{KCl}$  при  $157^\circ\text{C}$ , но величины  $\text{tg}\delta$  за 10 часов уменьшаются лишь в 2—3 раза.

В исходных образцах, полученных из монокристалла эквимольного состава твердого раствора  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ , измерение спектра поглощения в области поглощения  $F$ -центров показало, что имеется широкая полоса с максимумом при  $530 \text{ нм}$ , соответствующая, вероятно  $F$ -центрам исходного состава. Положение  $F$ -полосы не соответствует закону аддитивности. Наряду с  $F$ -полосой исходного состава имеется малоинтенсивная полоса с максимумом при  $480 \text{ нм}$ . Размытость  $F$ -полосы и появление полосы при  $480 \text{ нм}$  объясняется распадом закаленного кристалла в малой степени, что подтверждается рентгенограммой исходного образца, где имеются следы распада. Поэтому полоса с максимумом при  $480 \text{ нм}$  соответствует  $F$ -полосе выделенной фазы (рис. 2).

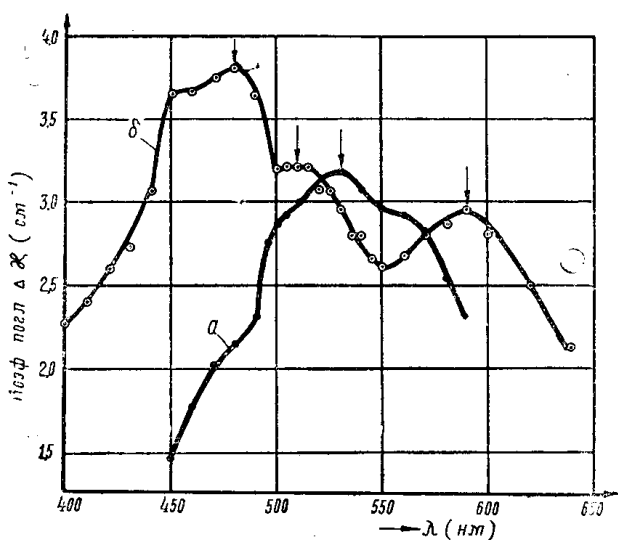


Рис. 2. Спектры поглощения эквимольного состава твердого раствора  $\text{NaCl} - \text{KCl}$ : а) до распада; б) после распада

В образцах, отожженных при температуре  $135^\circ\text{C}$  в течение 10 часов в вакууме, обнаружены три полосы поглощения с максимумом при  $510 \text{ нм}$ ,  $480 \text{ нм}$  и  $590 \text{ нм}$ . Это указывает на явное влияние распада, что подтверждается рентгенографическим исследованием. Интенсивные полосы при  $480 \text{ нм}$  и  $590 \text{ нм}$  являются полосами выделившихся фаз при распаде твердого раствора. Рентгенограммы этих образцов также показывают, что, кроме продуктов распада, имеются следы исходного твердого раствора. Поэтому полоса при  $510 \text{ нм}$  соответствует  $F$ -полосе исходного твердого раствора, еще не успевшего полностью распаться при таком режиме отжига.

Образцы системы  $\text{KBr} - \text{KJ}$  эквимольного состава после изотермического отжига при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 80 часов не дали изменения  $\text{tg}\delta$  в зависимости от времени. На рентгенограммах исходного образца и после отжига наблюдаются четкие лауэпэтен, характерные для твердого раствора. Поскольку в этой системе к сегрегации подвергаются анионы, составляющие плотнейшую упаковку в решетке

твердого раствора, их движение более затруднительно по сравнению с движением катионов в системе NaCl — KCl. Поэтому распад в твердом растворе системы KBr — KJ происходит значительно медленнее, особенно в вакууме, где исключено влияние влаги воздуха.

Температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  эквимольного состава KBr — KJ (от 20 до 360°C) имеет релаксационный максимум (рис. 3). С увели-

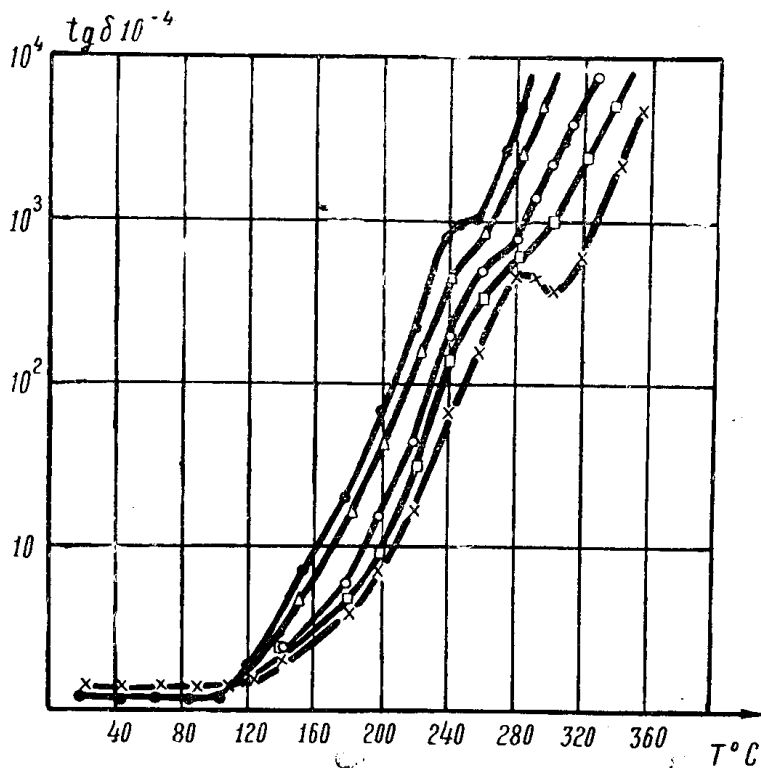


Рис. 3. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  эквимольного состава KBr—KJ от температуры (—●—50 гц, —△—100 гц, —○—500 гц, —□—1000 гц, —×—5000 гц)

чением частоты приложенного напряжения максимум  $\operatorname{tg} \delta$  смещается в сторону больших температур. Этот максимум, вероятно, связан с переходом из области двухфазного состояния в область однофазного состояния [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tichelaar G. W., Proefschrift, Delft, 1956.
2. Справочник по плавкости солевых систем. Изв. АН СССР, М.-Л., т. 1, 635, 1961.
3. М. М. Попов, С. М. Скуратов, М. М. Стрельцова. Журнал общей химии, 10, в. 23—24, 2023, 1940.
4. В. И. Ворожцов. Приборы и техника эксперимента, № 1, 119, 1959.
5. Н. П. Богородицкий, Б. А. Кулик, И. Д. Фридберг. Изв. АН СССР, сер. физич., XXIV, № 2, 137, 1960.
6. А. М. Елистратов, Р. А. Звинчук. ФТТ, 2, в. 10, 2370, 1960.