

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В МЕДНОМ КУПОРОСЕ ПРИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЕ

М. П. ТОНКОНОГОВ

Постановка задачи

При постоянном напряжении разогревание диэлектрика определяется малым остаточным током; в переменном же поле из-за весьма значительного времени установления поляризации определяющим может оказаться начальное (или близкое к нему) значение электрического тока. Ясно поэтому, что рассеиваемая в диэлектрике мощность $W = CV^2 \omega \operatorname{tg} \delta$ (где C — емкость, V — напряжение, $\omega = 2\pi f$ — угловая частота и δ — угол потерь) для высокочастотного тока может быть в тысячи раз больше, чем для постоянного).

Следует различать потери проводимости, связанные со сквозным перемещением зарядов между электродами, и релаксационные потери, обусловленные ориентацией диполей в переменном электрическом поле или тепловой ионной поляризацией.

Для релаксационных потерь характерно наличие максимума в зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от частоты и температуры, смещающегося с увеличением температуры в сторону высоких частот.

Условие максимума $\operatorname{tg} \delta$ описывается уравнением $(\omega\tau)_m \approx 1$, где τ — время релаксации.

В настоящее время доказано на огромном экспериментальном материале существование релаксационных диэлектрических потерь в жидкостях и аморфных телах [1]. До сих пор не вполне ясна природа диэлектрических потерь в ионных кристаллах.

Впервые релаксационный максимум в зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ в слюде флогопите наблюдал в 1947 г. К. А. Водопьянов [6].

На низкой частоте диэлектрические свойства кристаллогидратов и слюд были изучены А. П. Изергиным [9]. Тем не менее, даже в сравнительно новой (вышла в 1949 г.) монографии Сканави [7] основным источником потерь в неорганических кристаллах считается проводимость.

Отсутствие разработанной теории диэлектрических потерь создает большие трудности для систематики и трактовки экспериментального материала. Вместе с тем недостаточное количество опытных данных, в свою очередь, является тормозом для развития теории.

Таким образом, изучение диэлектрических потерь в кристаллах, содержащих полярные молекулы, или радикалы, является актуальной научной проблемой.

В электро- и радиотехнике кристаллы с полярными молекулами нашли широкое применение в качестве изоляторов, обладающих высокими электрическими и механическими качествами, поэтому изучение диэлектрических свойств подобных веществ представляет для техники насущный интерес.

В настоящей работе изучается механизм диэлектрических потерь в сравнительно простых кристаллах медного купороса ¹⁾).

Эксперимент и его обсуждение

Измерение $\text{tg}\delta$ и ϵ приводилось методом изменения сопротивления, разработанным Карандеевым [10] и усовершенствованным Водопьяновым [11], [12]. Максимальная относительная погрешность $\text{tg}\delta$ не превышала 30%. Был изучен медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CuSO_4 (безводная соль). Измерения проводились в диапазоне радиочастот $2 \cdot 10^5 \div 7,5 \cdot 10^7$ гц.

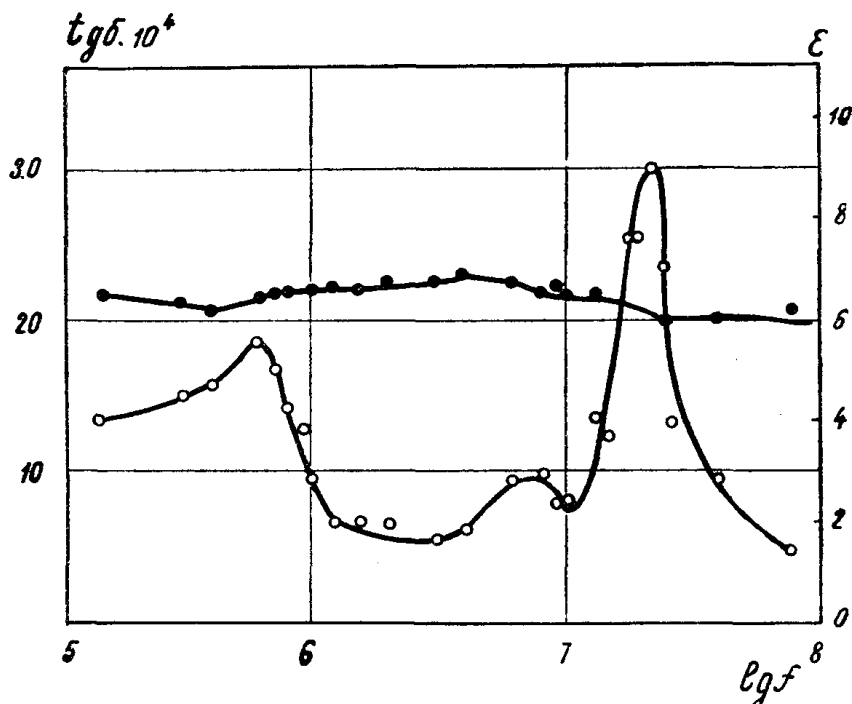
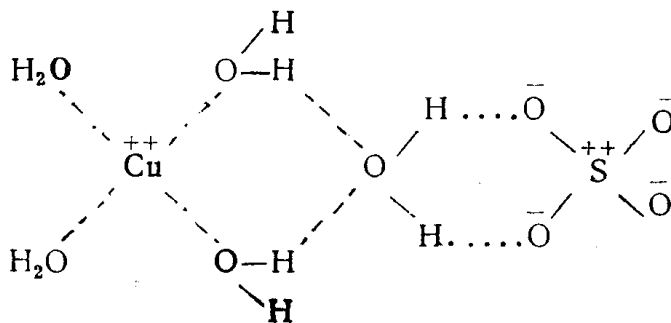


Рис. 1. Зависимость $\text{tg}\delta$ и ϵ медного купороса от частоты. Образец изготовлен двукратной перекристаллизацией технического медного купороса. α — толщина образца.

Основным методом исследования являлось изучение зависимости $\text{tg}\delta$ и ϵ от частоты, температуры и содержания кристаллизационной воды, что может дать ценный материал для выяснения условий полярных групп в кристалле и механизма диэлектрических потерь.

Частотная зависимость $\text{tg}\delta$ в $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеет три максимума (рис. 1). Структурная формула медного купороса



¹⁾ На низкой и звуковой частоте диэлектрическая проницаемость медного купороса изучалась Эррера [8], а зависимость угла потерь и диэлектрической проницаемости от температуры на технической частоте впервые исследовалась А. П. Изергиным [9]. На высокой частоте, насколько нам известно, в медном купоросе—не изучались.

говорит о том, что имеются три группы молекул кристаллизационной воды с различными условиями закрепления [13]. Согласно Меншуткину [14], дегидратация медного купороса также осуществляется в три этапа.

Мы выдвинули гипотезу, что максимумы в частотной зависимости угла потерь в медном купоросе обусловлены ориентацией слабо связанных молекул кристаллизационной воды с различными значениями энергии активации.

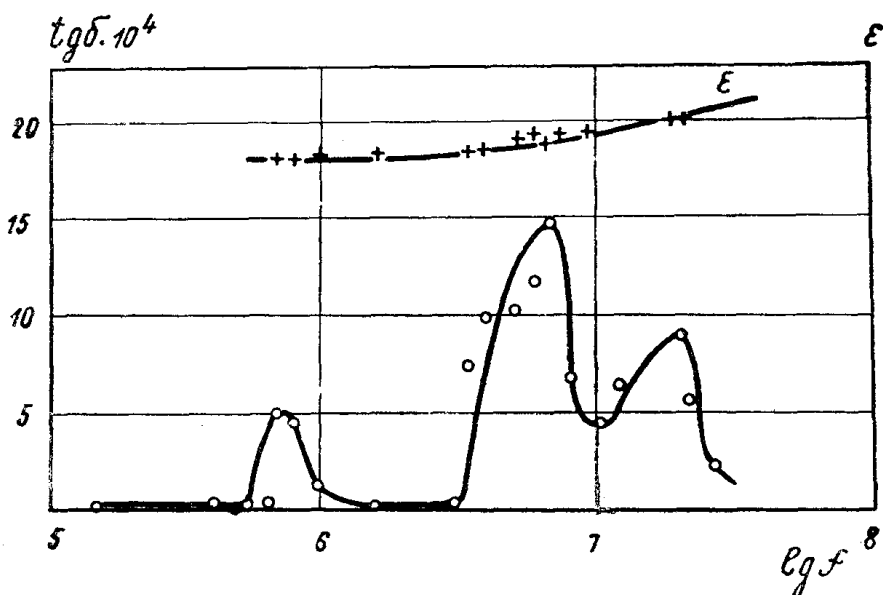


Рис. 2. Зависимость $\text{tg}\delta$ и ϵ медного купороса от частоты. Двукратная перекристаллизация препарата „химически чистый для анализов“.

Очистка кристалла путем многократной перекристаллизации не изменяет характера кривых $\text{tg}\delta = f(\omega)$, однако абсолютная величина $\text{tg}\delta$ убывает очень резко (рис. 2 и 3). С точки зрения выдвинутой гипотезы можно думать, что примеси, разрыхляя решетку медного купороса, способствуют образованию слабо связанных диполей, участвующих в процессе диэлек-

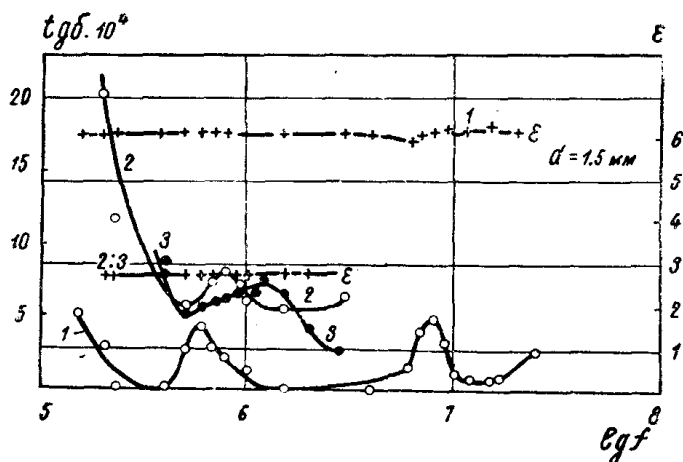


Рис. 3. Кривые 1—зависимость $\text{tg}\delta$ и ϵ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от частоты. Трехкратная перекристаллизация препарата „химически чистый для анализов“. Кривые 2 и 3—зависимость $\text{tg}\delta$ моногидрата $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от частоты при температурах 66°C (кривая 2) и 115°C (кривая 3).

трической релаксации. От количества слабо связанных диполей, повидимому, зависит абсолютная величина максимумов $\text{tg}\delta = f(\omega)$. Другим подтверждением гипотезы явились опыты с $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (рис. 3, кривые 2 и 3). В медном купоросе, прокаленном до моногидрата, потери заметно возросли. Хотя в кристалле после прокалки осталось лишь 20% молекул H_2O , количество слабо связанных диполей увеличилось, чем и объясняется, мы полагаем, общее возрастание потерь. Увеличение числа слабо связанных диполей можно в этом случае связать с разрыхлением структуры кристалла за счет образования вакантных узлов в результате частичного удаления кристаллизационной воды после прокалки.

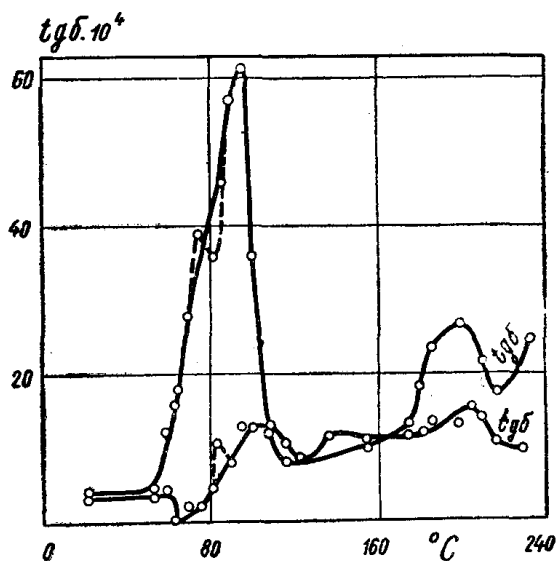


Рис. 4. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
Частоты $f_1 = 210^5$ гц.; $f_2 = 10^7$ гц.

Искажение кристаллической решетки примесями и образование вакантных узлов способствуют возникновению слабо связанных диполей в кристаллах, однако только этим не исчерпывается механизм явления, в котором, повидимому, важная роль принадлежит особенностям структуры.

Максимум $\text{tg}\delta = f(\omega)$ в $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ смещается с возрастанием температуры в сторону высоких частот, что свидетельствует о релаксационном характере процесса. Экспериментальные кривые (рис. 3) можно использовать для вычисления энергии активации по формуле, предложенной Сканави и Демешинной [15] и впервые примененной к кристаллогидратам Водопьяновым [16]:

$$U = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} (\ln f_2 - \ln f_1); \quad u = 0,115 \text{ eV.}$$

f_1 и T_1 — частота и температура в $^\circ\text{K}$, при которых $\text{tg}\delta$ имеет максимум (кривая 2 на рис. 3).

f_2 и T_2 — отвечают кривой 3 на рис. 3.

Процесс диэлектрической релаксации возможен лишь при условии, что энергия активации процесса меньше, чем энергия активации для процесса проводимости.

Мы получили U примерно на порядок меньше, чем U , вычисленное из проводимости, что является косвенным подтверждением правильности предположения о роли слабо связанных диполей в объяснении явления диэлектрических потерь в кристаллах.

Релаксационный характер диэлектрических потерь в медном купоросе отчетливо проявился в температурно-частотной зависимости $\text{tg}\delta$. Действительно, температурная зависимость $\text{tg}\delta = f(T)$ имеет два максимума (рис. 4), из них низкотемпературный является двойным. С увеличением частоты максимумы смещаются в сторону высоких температур, что и свидетельствует о релаксационном характере процесса. Повидимому, низкотемпературный максимум отвечает менее закрепленным молекулам H_2O , а высокотемпературный обусловлен более закрепленными диполями.

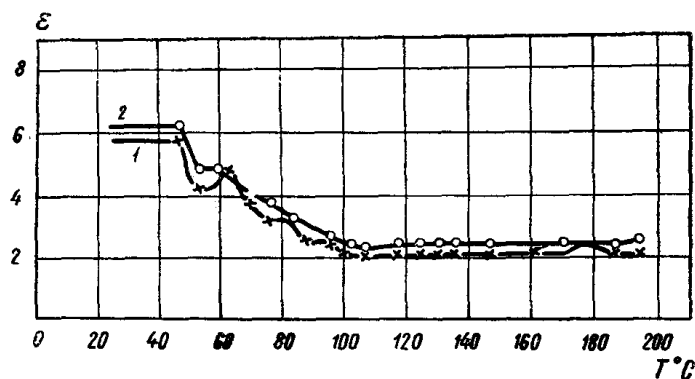


Рис. 5. Температурная зависимость ϵ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
Частоты $f_1 = 2 \cdot 10^5$ гц ; $f_2 = 10^7$ гц ; $d = 1,21$ мм .

При анализе температурной зависимости $\text{tg}\delta$ медного купороса необходимо иметь в виду, что с повышением температуры кристалл отдает кристаллизационную воду. Поэтому имеет место наложение двух процессов — диэлектрической релаксации и дегидратации. Так, ϵ в области низкотемпературного максимума имеет два спада, а в области высокотемпературного максимума — один спад (рис. 5).

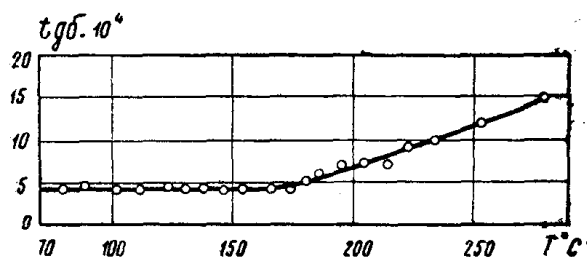


Рис. 6. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ CuSO_4 .

Остается убедиться, что наблюдаемые эффекты не связаны с релаксацией каких-либо ионов. Действительно, зависимость $\text{tg}\delta = f(T)$ в CuSO_4 характерна для потерь проводимости (рис. 6). Мы считаем выдвинутую гипотезу доказанной.

Мы не беремся объяснять многие детали, например, относительную величину максимумов в частотной зависимости $\text{tg}\delta$, но для нас не это главное. Важно, что установлен релаксационный характер диэлектрических потерь в кристаллах.

Выводы

Нами получены новые экспериментальные данные, подтверждающие точку зрения Водопьянова [17] о возможности ориентации полярных молекул в кристаллах с различными значениями энергии активации.

1. Обнаружено три частотных максимума угла потерь в медном купоросе. Максимумы $\text{tg}\delta$ сопровождаются изменением ϵ , однако это изменение не всегда резко выражено.

2. Абсолютная величина угла диэлектрических потерь в кристалле $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ заметно зависит от степени очистки кристалла.

3. Обнаружен частотный максимум угла потерь в моногидрате $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; с увеличением температуры максимум смещается в сторону высоких частот.

4. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеет два максимума. Низкотемпературный максимум является двойным и отвечает менее закрепленным группам молекул кристаллизационной воды. Высокотемпературный максимум связан с более закрепленными молекулами H_2O . Оба максимума смещаются с частотой в сторону высоких температур.

С другой стороны, диэлектрическая проницаемость в области максимумов $\text{tg}\delta$ резко уменьшается. Наблюдаются три этапа уменьшения диэлектрической проницаемости с ростом температуры; два из них расположены в области низкотемпературного максимума $\text{tg}\delta$, последний (небольшой) в области высокотемпературного.

Таким образом, температурная зависимость угла потерь отражает два процесса, протекающие в медном купоросе на высокой частоте с повышением температуры, — диэлектрической релаксации и дегидратации.

5. Молекулы кристаллизационной воды, входящей в состав медного купороса, могут ориентироваться во внешнем поле с тремя различными значениями энергии активации. Такой вывод подкрепляется следующими дополнительными соображениями:

1) согласно Меншуткину, дегидратация медного купороса осуществляется в три этапа;

2) структурная формула медного купороса указывает, что имеются три группы диполей H_2O , по-разному закрепленных в комплексной молекуле $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

3) наблюдаемые эффекты нельзя связать с релаксацией каких-либо ионов, ибо в безводной соли CuSO_4 таких эффектов нет.

Выражаю благодарность К. А. Водопьянову, под руководством и по предложению которого выполнена настоящая работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко. Аморфное состояние. Издательство АН СССР, 1952.
2. Р. Фаулер и И. Д. Бернал. ЖЭТФ, 3 375, 1933.
3. Ф. М. Гольцман. Автореферат кандидатской диссертации. Ленинградский университет, 1952.
4. М. Ф. Вукс. ЖЭТФ 24, 351, 1953.
5. Я. И Френкель. Acta Physicochim USSR, 3, 23, 1935; ЖЭТФ, 6, 902, 1936.
6. К. А. Водопьянов. Труды СФТИ, 7, в. 2, 10, 1947.
7. Г. И. Сканава. Физика диэлектриков. Гостехиздат, 1949.
8. И. Эррера. ЖЭТФ, 5, 16, 1933.
9. А. П. Изергин. Труды СФТИ, вып. 30, 181, 1950.
10. К. Б. Карандеев, ЖТФ 2, 248, 1932.
11. К. А. Водопьянов. Труды 1-ой краевой конференции физиков Западной Сибири. Вып. 3. стр. 1, Томск, 1934.
12. К. А. Водопьянов и В. Ф. Ивлев, ЖТФ, 8, 1521, 1938.
13. Я. К. Сыркин и Дяткина, Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат, 1946.
14. Б. Н. Меншуткин. Курс общей химии. Госхимиздат, 1933.
15. Г. И Сканава и А. И. Демешина. ЖЭТФ, 19, 3, 1949.
16. К. А. Водопьянов. ДАН СССР, 84, 919, 1952.
17. К. А. Водопьянов. ЖТФ, 19, 1067, 1949.

Караганда,
Горный институт