



Рентгенографически определяли постоянную кристаллической решетки исследуемых кристаллов и не обнаружили изменения параметров кристаллической решетки кристаллов с примесями по сравнению с параметрами решеток кристаллов, не содержащих примесей.

Значения постоянных кристаллических решеток кристаллов, содержащих наибольшее количество примесей, отличались от постоянных кристаллических решеток соответствующих им кристаллов без примесей не больше, чем на  $0,002 \text{ \AA}$ , что лежит в пределах погрешности используемого метода. Эти результаты находятся в соответствии с данными Гловера [13], проводившего измерения параметров кристаллической решетки кристаллов KCl, как содержащих примеси, так и без примесей, в интервале температур  $20 \pm 600^\circ\text{C}$ .

Исследуя кристаллы NaCl с наибольшей концентрацией примеси  $\text{CaCl}_2$  методом Лауэ, получили типичную для монокристалла лауэ-грамму.

Проведенное Мияки и Суцзуки [14] методом вращения кристалла рентгенографическое исследование сплавов NaCl— $\text{CaCl}_2$  позволило им обнаружить изменение дифракционной картины за счет введения в NaCl примеси  $\text{CaCl}_2$ . Учитывая результаты различных авторов, проводивших исследование структуры сплавов NaCl— $\text{CaCl}_2$ , можем сделать следующее заключение относительно структуры исследованных нами кристаллов NaCl, содержащих примесь  $\text{CaCl}_2$ : исследуемые кристаллы NaCl— $\text{CaCl}_2$  представляют собой монокристаллы со структурой NaCl, в плоскостях [111] и [310] которой располагается примесь—тонкие пластинки со структурой, подобной структуре  $\text{CaCl}_2$ , состоящие из  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$  и вакантных узлов  $\text{Na}^+$ .

В литературе нет данных о структуре сплавов KCl с примесью  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  в области малых концентраций этих примесей. Проведенные нами рентгеновские исследования не обнаруживают присутствия примесей в рассматриваемых кристаллах. Поэтому были проведены дополнительные исследования кристаллов с примесями иммерсионным методом.

В результате исследования иммерсионным методом кристаллов KCl, содержащих примесь  $\text{CaCl}_2$ , обнаружено существование двух фаз, коэффициент преломления одной из которых равен коэффициенту преломления KCl; коэффициент преломления второй фазы отличается от коэффициента преломления KCl и  $\text{CaCl}_2$ . Подобные результаты получены и при исследовании сплавов KCl— $\text{MgCl}_2$ .

Учитывая эти результаты и данные других авторов [15], проводивших исследования структуры сплавов KCl— $\text{CaCl}_2$  и KCl— $\text{MgCl}_2$  в областях, более богатых  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ , можем предполагать, что исследованные нами кристаллы KCl с примесью  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  представляют собой монокристаллы KCl (об этом говорят рентгенограммы всех кристаллов KCl с соответствующими примесями), в которые в виде примеси входит вторая фаза, отличная от фаз вводимых примесей. Образование твердых растворов, которые бы могли быть этой второй фазой, отвергается литературными данными и является маловероятным вследствие большого различия ионных радиусов калия, кальция и магния.

Диэлектрические потери кристаллов с примесями измерены в интервале частот  $3 \cdot 10^5$ — $10^8$  гц при различных температурах резонансным методом изменения сопротивления.

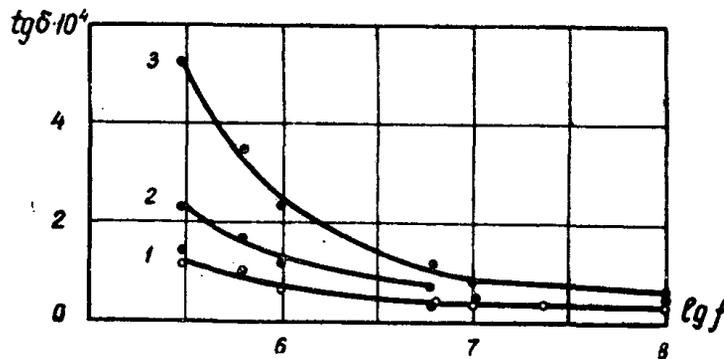
Состав исследованных образцов и величина угла потерь в них при комнатной температуре и частоте  $10^6$  гц приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состав кристаллов	$\text{tg}\delta \cdot 10^4$ $f=10^6 \text{ гц}$	Состав кристаллов	$\text{tg}\delta \cdot 10^4$ $f=10^6 \text{ гц}$
NaCl	0,64	KCl + 0,03 мол % MgCl <sub>2</sub>	0,84
NaCl + 0,03 мол % CaCl <sub>2</sub>	0,64	KCl + 0,13 мол % MgCl <sub>2</sub>	0,89
NaCl + 0,10 мол % CaCl <sub>2</sub>	1,20	KCl + 0,55 мол % MgCl <sub>2</sub>	1,79
NaCl + 1,6 мол % CaCl <sub>2</sub>	2,30	KCl + 0,003 мол % CaCl <sub>2</sub>	0,84
KCl	0,84	KCl + 0,03 мол % CaCl <sub>2</sub>	0,90
KCl + 0,12 мол % BaCl <sub>2</sub>	0,88	KCl + 0,11 мол % CaCl <sub>2</sub>	1,20
KCl + 0,40 мол % BaCl <sub>2</sub>	1,68	KCl + 0,40 мол % CaCl <sub>2</sub>	7,25
KCl + 0,59 мол % BaCl <sub>2</sub>	2,32	KCl + 0,85 мол % CaCl <sub>2</sub>	14,50
		KCl + 0,99 мол % CaCl <sub>2</sub>	23,10

Концентрация примеси в кристаллах определялась с точностью до 0,01 мол %. Состав кристаллов, содержащих только тысячные и сотые доли молекулярного процента примеси, приводится по данным синтеза, концентрация примеси в них химическим анализом не определялась. Как ясно из приведенных в таблице данных, наибольшее изменение угла потерь из всех рассматриваемых примесей вызывает примесь CaCl<sub>2</sub>. Видно также, что относительное изменение угла потерь растет по мере увеличения концентрации примеси.

Частотные зависимости угла потерь в кристаллах с примесями приведены на фиг. 1, 2, 3.

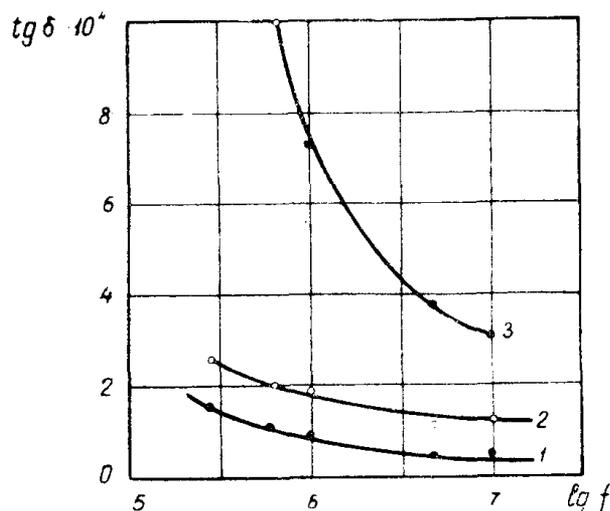


Фиг. 1. Частотные зависимости угла потерь в кристаллах NaCl с примесью CaCl<sub>2</sub>  
1. NaCl. 2. NaCl + 0,11M% CaCl<sub>2</sub>. 3. NaCl + 1,6M% CaCl<sub>2</sub>

Как видно из фигур, при уменьшении частоты наблюдается увеличение угла потерь во всех кристаллах. Это увеличение тем значительнее, чем больше концентрация примеси. Из фиг. 1—3 видно, что примеси значительно влияют на величину угла потерь в области низких частот: в кристаллах NaCl с примесью CaCl<sub>2</sub> всех исследованных концентраций углы потерь при частотах  $3 \cdot 10^6$ — $10^7 \text{ гц}$  отличаются очень незначительно (в 1,5—2 раза), а при частоте  $10^6$  и  $3 \cdot 10^5 \text{ гц}$  угол потерь в NaCl + 1,6 мол % CaCl<sub>2</sub> уже примерно в 4 раза больше угла потерь в NaCl.

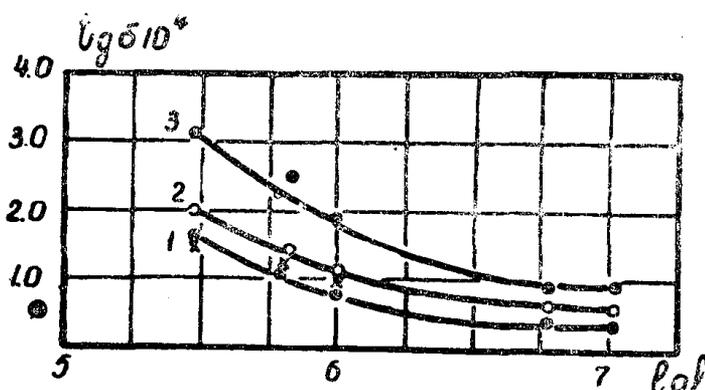
Как и при частоте внешнего электрического поля  $10^6 \text{ гц}$ , во всем исследованном интервале частот наиболее сильное изменение угла

потерь наблюдается при введении примеси  $\text{CaCl}_2$ . Сравнивая изменение угла потерь при введении примесей  $\text{CaCl}_2$  в  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , можно отметить, что значительно увеличивается угол потерь при введении  $\text{CaCl}_2$  в  $\text{KCl}$ , чем в  $\text{NaCl}$ . Особенно это проявляется при наибольших концентрациях примеси  $\text{CaCl}_2$ . Введение примеси  $\text{CaCl}_2$ —0,10 мол % вызывает примерно одинаковое изменение угла потерь в  $\text{NaCl}$  и в  $\text{KCl}$ , а при введении примеси порядка одного процента угол потерь в  $\text{NaCl}$ — $\text{CaCl}_2$  увеличивается примерно в 5 раз по сравнению с углом потерь в  $\text{NaCl}$ , а в  $\text{KCl}$ — $\text{CaCl}_2$ —почти в 30 раз по сравнению с  $\text{KCl}$  (на частоте  $3 \cdot 10^5$  гц).



Фиг. 2. Частотные зависимости угла потерь в кристаллах  $\text{KCl}$  с примесями  $\text{CaCl}_2$  различных концентраций.

1.  $\text{KCl}$ .
2.  $\text{KCl} + 0,11\text{M}\% \text{CaCl}_2$ .
3.  $\text{KCl} + 0,40\text{M}\% \text{CaCl}_2$ .



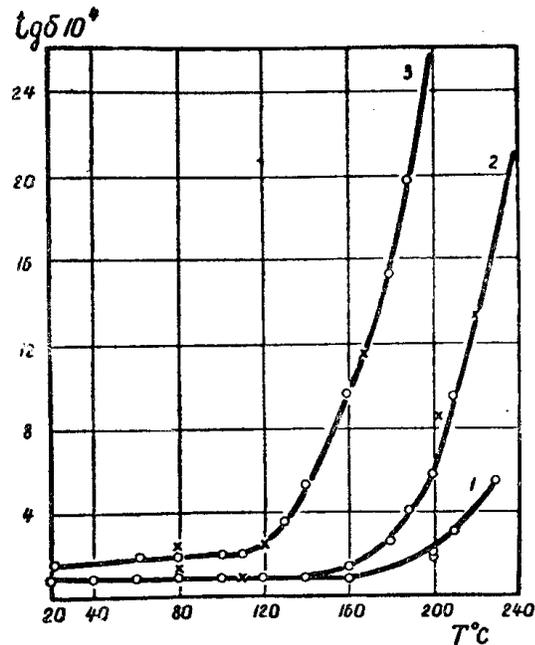
Фиг. 3. Частотные зависимости угла потерь в кристаллах  $\text{KCl}$  с примесями  $\text{MgCl}_2$ .

1.  $\text{KCl}$  и  $\text{KCl} + 0,03\text{M}\% \text{MgCl}_2$ .
2.  $\text{KCl} + 0,13\text{M}\% \text{MgCl}_2$ .
3.  $\text{KCl} + 0,55\text{M}\% \text{MgCl}_2$ .

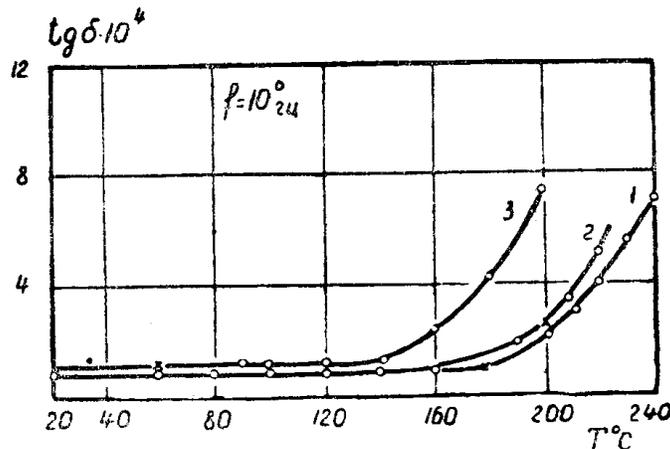
При введении в  $\text{KCl}$  примесей  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  наблюдается заметное возрастание угла лишь при концентрациях примесей порядка нескольких десятых молекулярного процента. Примеси  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$  в количествах примерно одной десятой молекулярного процента при комнатной температуре практически не изменяют угол потерь во всем исследованном интервале частот.

При повышении температуры становится заметным влияние малых примесей на величины угла потерь. На фиг. 4 приводятся типичные температурные зависимости кристаллов KCl с примесью различных концентраций. Если угол потерь в кристаллах KCl + 0,12 мол % BaCl<sub>2</sub> и в KCl при комнатной температуре примерно одинаков, то по мере повышения температуры свыше 160°C угол потерь в KCl + 0,12 мол % BaCl<sub>2</sub> становится заметно больше угла потерь в KCl при этих температурах. Чем выше температура, тем значительнее угол потерь в кристалле с BaCl<sub>2</sub> превышает угол потерь в KCl. Подобные закономерности имеют место и для кристаллов KCl с другими примесями (CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>). Если сотые и тысячные доли молекулярного процента примеси не изменяют угла потерь в кристаллах при комнатных температурах, то они изменяют температурные зависимости угла потерь в этих кристаллах, отличаясь более ранним и более резким возрастанием угла потерь при повышении температуры, чем подобные зависимости для простых кристаллов (фиг. 5).

Температурные зависимости угла потерь в кристаллах с примесями CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub> подобны температурным зависимостям угла потерь в простых кристаллах и в кристаллах с изоморфной примесью: в некотором интервале температур угол потерь мало зависит от температуры, а затем резко возрастает. Температура, выше которой наблюдается резкое возрастание угла потерь при даль-



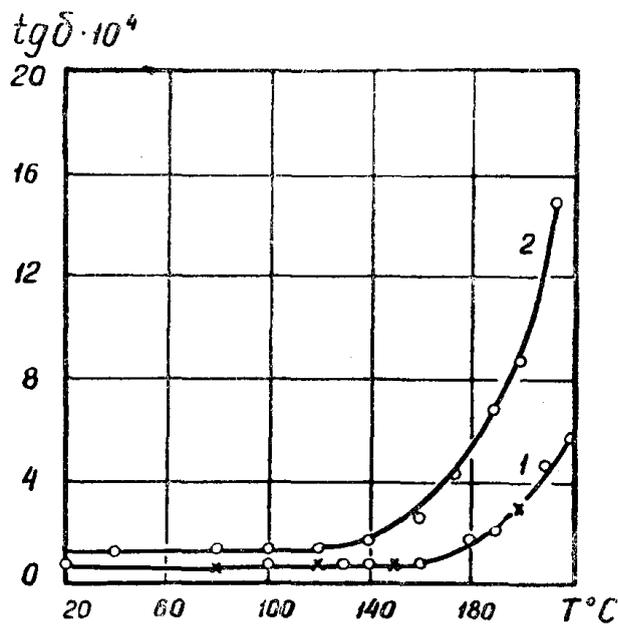
Фиг. 4. Температурные зависимости угла потерь в кристаллах KCl, содержащих различные количества примеси BaCl<sub>2</sub> на частоте 10<sup>5</sup> гц.  
1. KCl, 2. KCl + 0,12M% BaCl<sub>2</sub>.  
3. KCl + 0,40M% BaCl<sub>2</sub>.



Фиг. 5. Температурные зависимости угла потерь в кристаллах KCl с малым содержанием примеси CaCl<sub>2</sub> на частоте 10<sup>5</sup> гц.  
1. KCl, 2. KCl + 0,12M% BaCl<sub>2</sub>.  
3. KCl + 0,40M% BaCl<sub>2</sub>.

нейшем повышении температуры, зависит как от концентрации приме-  
си, так и от частоты внешнего электрического поля. Чем больше кон-  
центрация примеси и ниже частота электрического поля, тем при бо-  
лее низкой температуре наблюдается резкое возрастание угла потерь  
(фиг. 6).

Для выяснения роли проводимости в процессе потерь энергии  
в кристаллах с примесями была измерена проводимость некоторых



Фиг. 6. Температурные зависимости угла потерь в кристаллах  $KCl + 0,03M\% MgCl_2$ , полученные при разных частотах.  
1.  $f=10^6$  гц, 2.  $f=3 \cdot 10^5$  гц (о—точки прямого хода, х—точки обратного хода)

кристаллов с примесями. В таблице 2 приводятся значения угла потерь, непосредственно измеренного и вычисленного по измерению проводимости этих же кристаллов.

Таблица 2

Т°С	KCl + 0,12 % BaCl <sub>2</sub>		Т°С	KCl + 0,003 % CaCl <sub>2</sub>	
	tgδ измер.	tgδ вычисл. по σ		tgδ измер.	tgδ вычисл. по σ
56	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$10^{-7}$	100	$0,84 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^{-7}$
124	$0,80 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$	130	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
170	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	180	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
200	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	200	$10 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
210	$9 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$			
240	$21 \cdot 10^{-4}$	$11,0 \cdot 10^{-4}$			

Как видно из рассмотрения таблицы 2, угол потерь в исследованных кристаллах лишь при температурах 180—200°С становится равным по порядку величины углу потерь, рассчитанному по проводимости.

Все зависимости угла потерь в исследованных кристаллах с примесями аналогичны подобным зависимостям угла потерь в простых

кристаллах, отличаясь лишь более резким возрастанием угла потерь при уменьшении частоты и более ранним значительным ростом  $\text{tg } \delta$  при увеличении температуры. Отсюда можно сделать вывод, что механизм потерь в простых кристаллах, в которые специально не вводилась примесь, и в кристаллах с примесью одинаков. Увеличение угла потерь в кристаллах при введении в них примесей объясняется тем, что примесь искажает кристаллическую решетку, облегчая диссоциацию ионов, увеличивая число свободных и слабо связанных ионов. Более резкое возрастание угла потерь в кристаллах с примесями при уменьшении частоты и увеличении температуры говорит о большей роли проводимости в кристаллах с примесями по сравнению с кристаллами, в которые примесь специально не вводили. Если учесть работы по влиянию примесей на электропроводность кристаллов [2—3], то это вполне понятно.

Энергия освобождения ионов в кристаллической решетке при наличии в ней примесей уменьшается. Как указывает Френкель [16], чем больше отличаются ионы примеси и ионы основного вещества, тем сильнее уменьшается энергия разрыхления кристалла. Из рассмотренных кристаллов  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  с примесью  $\text{CaCl}_2$  наибольшее изменение угла потерь под влиянием введения примеси наблюдается для кристаллов  $\text{KCl}$ . Вероятно, примесь  $\text{CaCl}_2$  больше разрушает решетку  $\text{KCl}$ , чем  $\text{NaCl}$ . Это находится в соответствии с положением Френкеля о влиянии величины иона примеси на уменьшение энергии разрыхления решетки кристалла: ионные радиусы  $\text{Ca}^{++}$  [ $1,06 \div 0,99 \text{ \AA}$ ] и  $\text{Na}^+$  [ $0,98 \div 0,95 \text{ \AA}$ ] более близкие, чем радиусы  $\text{Ca}^{++}$  ( $1,06 \text{ \AA}$ ) и  $\text{K}^+$  [ $1,22 \div 1,35 \text{ \AA}$ ], поэтому понятно, что  $\text{Ca}^{++}$  сильнее разрушает решетку  $\text{KCl}$ .

Структурные исследования также подтверждают предположение о большем разрушении примесью  $\text{CaCl}_2$  решетки  $\text{KCl}$ , чем  $\text{NaCl}$ . Как отмечается в литературе [15],  $\text{KCl}$  с примесью  $\text{CaCl}_2$  не дает твердых растворов,  $\text{NaCl}$  при малых концентрациях  $\text{CaCl}_2$  образует с этой примесью твердые растворы, а образующаяся при больших концентрациях  $\text{CaCl}_2$  в  $\text{NaCl}$  вторая фаза имеет много общего со структурой  $\text{NaCl}$ , а поэтому меньше ее искажает.

Большее изменение угла потерь в  $\text{KCl}$  при введении  $\text{CaCl}_2$ , чем  $\text{BaCl}_2$ , также можно объяснить большим уменьшением энергии разрыхления  $\text{KCl}$  примесными ионами  $\text{Ca}^{++}$ , чем ионами  $\text{Ba}^{++}$ . Ионные радиусы  $\text{Ba}^{++}$  [ $1,43 \div 1,35 \text{ \AA}$ ] и  $\text{K}^+$  [ $1,33 \div 1,35 \text{ \AA}$ ] близки, что способствует образованию в некоторой области концентраций  $\text{BaCl}_2$  твердых растворов  $\text{KCl} - \text{BaCl}_2$  с избытком компоненты  $\text{KCl}$ , поэтому искажение решетки  $\text{KCl}$  примесью  $\text{BaCl}_2$  будет меньше, чем примесью  $\text{CaCl}_2$ .

Малое влияние на изменение угла потерь оказывает примесь  $\text{MgCl}_2$ , введенная в  $\text{KCl}$ . Ионный радиус  $\text{Mg}^{++}$  [ $0,78 \div 0,65 \text{ \AA}$ ] значительно отличается от радиуса  $\text{K}^+$ , что должно бы способствовать значительному изменению энергии разрыхления решетки  $\text{KCl}$ , в соответствии с положением Френкеля. Но этого не наблюдается. Возможно, малое влияние примеси  $\text{MgCl}_2$  на изменение угла потерь в  $\text{KCl}$  связано с тем, что радиус ионов  $\text{Mg}^{++}$  очень невелик, и они распределяются в решетке  $\text{KCl}$ , не вызывая больших искажений в ней.

В литературе приводятся результаты исследования диэлектрических потерь в кристаллах с примесями, но измерения потерь проведены в области невысоких частот [ $10^1 - 10^5 \text{ гц}$ ]. Температурные зависимости угла потерь кристаллов с примесями, полученные Брекенид-

жем и Вильке, на частоте  $\sim 10^3$  гц представляют собой кривые с максимумами [6, 8].

Частотные зависимости угла потерь кристаллов NaCl с примесью CaCl<sub>2</sub> при различных температурах также имеют максимумы, сдвигающиеся при увеличении температуры в сторону более высоких частот. Такие же закономерности изменения угла потерь при изменении частоты и температуры обнаружены и при изучении аддитивно окрашенных кристаллов KBr [9].

При исследовании угла потерь рассматриваемых в данной работе кристаллов KCl и NaCl с примесями CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> в исследованном интервале частот [ $3 \cdot 10^5$  —  $10^8$  гц] и температур [20 — 200°C] не обнаружено максимумов угла потерь ни в частотных, ни в температурных зависимостях. Вероятно, это связано с тем, что наблюдаемые в области низких частот в температурных зависимостях угла потерь кристаллов с примесями максимумы  $\text{tg} \delta$  в области высоких частот будут проявляться при более высоких температурах, где исследование не было проведено. Действительно, в работе Суита [10], проводившего измерения на 3 мггц, обнаружен максимум  $\text{tg} \delta$  в зависимости от температуры при температурах свыше 300°C. Но работа Суита вызывает сомнение тем, что даже при температуре 100°C угол потерь в кристаллах NaCl у него получается гораздо больше, чем по данным других авторов [6, 7].

## Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Температурные и частотные зависимости угла потерь в кристаллах, содержащих примеси, подобны аналогичным зависимостям угла потерь в простых кристаллах, что позволяет предполагать одинаковый механизм потерь в простых кристаллах и кристаллах, содержащих примеси.

2. Увеличение угла потерь в кристаллах с примесями связано с разрыхлением примесью кристаллической решетки, снижением энергии активации и диссоциации ионов кристаллической решетки, что способствует увеличению числа свободных и слабо связанных ионов.

В этой работе по выяснению влияния примесей на диэлектрические потери и структуру кристаллов принимала участие студентка Г. Ф. Ярушевская [17].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела, т. II, стр. 127, 1941.
2. Lehfeldt. Zs. f. Physik. Об электропроводности кристаллов 85, 717, 1933.
3. Wagner, Hantelmann. J. Chem. Phys. Определение концентрации вакантных мест катионов и анионов в KCl. 19, 213, 1951.
4. Hippel. Электрическая прочность щелочно-галогидных кристаллов и изменение ее в смешанных кристаллах и при введении примесных ионов. Zs. f. Physik. 88, 358, 1934.
5. Сикорский Ю. А. Влияние нарушений кристаллической решетки на диэлектрическую проницаемость каменной соли. ЖТФ, т. 26, в. II, 2487, 1956.
6. Врескенридж. Низкочастотная дисперсия в ионных кристаллах, содержащих посторонние ионы J. Chem Phys. 18, 913, 1950.
7. Haven. Диэлектрические потери в кристаллах хлористого натрия J. Chem. Phys. 21, 171, 1953.
8. Wilke. Об измерении угла потерь в AgBr. Arbeitstagung Festkophysik II т. 3, 1954.
9. Jacobs. Диэлектрическая релаксация в кристаллах NaCl. „Naturwissenschaft“ 42, 21, 575, 1955.

10. Saita. Диэлектрические свойства окрашенных кристаллов KCl. *Phys. Rev* 94, 1497 — 1954.
  11. Алексеевский В. В. и др. Количественный химический анализ стр. 89 — 109, 1948.
  12. Watson, Scott. Определение кальция в щелочно-галогидных кристаллах. *J. Chem. Phys.* 24, № 3, 1956.
  13. Glover. Расширение решетки монокристаллов между 20 и 600°C. *Zs. f. Physik*, 138, 222 — 236, 1954.
  14. Miyake. Рентгенографическое изучение структуры твердых растворов. *Phys. Soc. Japan.* 9, № 5, 702, 1954.
  15. Громаков С. Д. и Громакова М. И. К вопросу об обработке кривых ликвидуса бинарных систем ЖФХ, т. 29, в. 4, стр. 745, 1955.
  16. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости, АН СССР, 1945.
  17. Ярушевская Г. Ф. Дипломная работа. Томск, СФТИ, лаборатория электрофизики, 1956.
-