

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ KCl — KBr

Ю. М. АННЕНКОВ, В. А. ГРИШУКОВ

(Представлена научным семинаром лаборатории энергетики и электроники
ионных структур)

Диэлектрические потери и электропроводность твердых растворов KCl — KBr были изучены рядом исследователей [1—5]. По данным Г. И. Потаховой [1], при частотах $(3 \cdot 10^5 — 10^7)$ гц как при комнатной, так и при более высоких температурах диэлектрические потери твердого раствора в зависимости от состава изменяются по кривой с максимумом в эквимольной области. Несколько позже Н. П. Богородицкий и Б. А. Кулик [2] измерили диэлектрические потери этой же системы и получили при частоте 10^6 гц и температуре 200°C аддитивную зависимость от состава.

Шульц [3], исследуя электропроводность системы KCl — KBr, пришел к выводу, что величина электропроводности твердого раствора при температуре 645°C не сильно превышает электропроводность KCl и KBr. Максимум приходится на состав, обладающий минимальной температурой плавления. По измерениям М. Н. Трескиной [4], характер зависимости электропроводности твердого раствора в области температур собственной проводимости и в структурно-чувствительной области одинаковый и имеет сложный вид, с максимумом для состава 84М.% KBr в KCl.

Наши исследования, проведенные на этой же системе [5], показали, что $\text{tg}\delta$ и σ в зависимости от состава твердого раствора изменяются по кривой с отрицательной неаддитивностью. При последующем более детальном изучении системы [6] было обнаружено, что образцы одного состава, но выколотые из различных монокристаллов, имеют значительные различия в величине $\text{tg}\delta$ и σ . Эти различия увеличиваются по мере перехода от KCl к KBr. Было показано, что значительная зависимость $\text{tg}\delta$ и σ от состава твердого раствора и большой разброс значений этих величин для разных монокристаллов одного состава обусловлены неодинаковым содержанием неконтролируемых двухвалентных катионных примесей в исследуемых образцах. Следовательно, чтобы выяснить характер изменения электропроводности и $\text{tg}\delta$, обусловленный природой твердого раствора, необходимо исключить влияние иновалентных примесей в исследуемых образцах.

В литературе имеются сведения [7, 8], что при введении в щелочногалоидные кристаллы таких анионозамещающих примесей, как OH^- и CO_3^{2-} , наблюдается эффект компенсации катионной двухвалентной примеси. Предполагается, что анионные примеси, соединяясь с Ca^{2+} дают нерастворимые соединения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 . Для выяснения

характера зависимости электрических свойств твердого раствора от его состава были выращены и исследованы монокристаллы с дополнительно введенными примесями OH^- .

Монокристаллы выращивались по методу Киропулоса из солей марки «чда» и «хч». Образцы выкалывались в виде пластинок размерами $18 \times 18 \times 0,5$ мм в плоскостях, перпендикулярных направлению роста монокристалла. Измерения $\text{tg} \delta$ и σ проводились на установке с чувствительностью измерительной схемы по $\text{tg} \delta - 1 \cdot 10^{-4}$, а по току — $1 \cdot 10^{-14}$ а. Измерения велись в вакууме не ниже $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

Исследования показали, что при введении примесей OH^- в кристаллы электропроводность образцов резко уменьшается по сравнению с «чистыми» кристаллами. Это уменьшение увеличивается при переходе от КВг к КСІ. Максимальное уменьшение (в 10 раз) электропроводности для КВг наблюдается при введении 0,02М% КОН в КВг, а для КСІ в 1000 раз меньшая электропроводность при концентрации КОН 0,2М%. Эти результаты показывают, что действительно, при введении примесей OH^- наблюдается эффективная компенсация влияния двухвалентной примеси. Тот факт, что в случае КСІ для достижения минимальной электропроводности требуется наибольшее количество КОН, подтверждает ранее сделанный нами вывод о том, что причиной нестабильности величины электропроводности в отдельных образцах одного состава и сильная зависимость электропроводности твердого раствора от состава, вероятней всего, обусловлены не-

одинаковым содержанием «неконтролируемых» двухвалентных катионных примесей [6]. На значительно большее содержание двухвалентных примесей в КСІ по сравнению с КВг указывает также и значительное уменьшение электропроводности в КСІ.

Были подобраны и сопоставлены величины электропроводностей кристаллов твердого раствора, соответствующие максимальной компенсации иновалентных катионных примесей. Результаты такого сопоставления приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, если в случае «чистых» кристаллов (кривая 1) электропроводность уменьшалась при переходе от КСІ к КВг, то для кристаллов с примесью OH^- (кривая 2) электропроводность увеличивается при переходе от КСІ к КВг, изменяясь по кривой с положительным отклонением от аддитивности. Тот факт, что характер зависимости электропроводности от состава твердого раствора, полученный для кристаллов с примесью OH^- аналогичен зависимости, полученной Шульцем [3] в области температур, где не сказывается влияние двухвалентных примесей, позволяет считать, что: во-первых, характер зависимости электропроводности от состава твердого раствора, полученный нами при введении примесей OH^- , обусловлен структурой твердого раствора, во-вторых, метод введения анионных

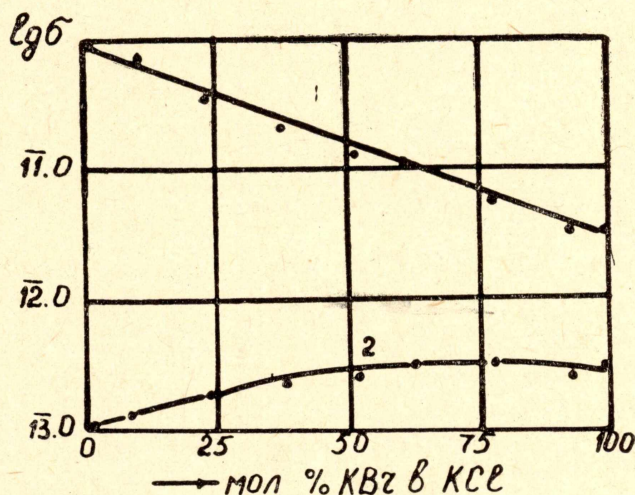


Рис. 1. Изменение электропроводности «чистых» (кривая 1) и с примесью OH^- (кривая 2) образцов твердого раствора КСІ—КВг в зависимости от состава при температуре 202°C

примесей в некоторых случаях можно эффективно использовать для исключения влияния иновалентных катионных примесей.

В интервале температур $(20-260)^{\circ}\text{C}$ и частотном диапазоне $(30-5000)$ гц $\text{tg}\delta$ изменяется по кривой с характерными двумя областями [9]. При высоких температурах, где $\text{tg}\delta$ определяется потерями сквозной проводимости, характер изменения $\text{tg}\delta$ от состава твердого раствора аналогичен изменению электропроводности и в данной статье не приводится.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Потахова. Диссертация. Томск, 1956.
2. Н. П. Богородицкий, Б. А. Кулик. ЖТФ, 10, 2165, 1958.
3. Schulze H., Thesis, Göttingen University, 1952.
4. М. Н. Трескина. Диссертация. Томск, 1965.
5. Ю. М. Анненков, В. А. Гришуков. Изв. ТПИ, т. 139, Томск, 1965.
6. Ю. М. Анненков, В. А. Гришуков. Изв. вузов — Физика (в печати).
7. Н. А. Цаль, В. М. Пашковский, И. Д. Набитович. ФТТ, 6, 6, 1828, 1964.
8. М. И. Корнфельд, В. В. Леманов. ФТТ, 7, 7, 2249, 1965.
9. Ю. М. Анненков, Е. К. Завадовская. Изв. ТПИ, т. 139, Томск, 1965.