

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИЗМЕРЕНИЙ И ЭЛЕКТРОДОВ НА ВЕЛИЧИНУ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДОГО РАСТВОРА СИСТЕМЫ $KCl-KBr$

В. А. ГРИШУКОВ

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

Имеющиеся сведения по исследованию диэлектрических свойств твердых растворов системы $KCl-KBr$ носят противоречивый характер. Так, в работах К. А. Водопьянова и Г. И. Галибиной [1] и Г. И. Потаховой [2] было показано, что в твердых растворах системы $KCl-KBr$ при комнатной температуре на разных частотах имеется зависимость величины угла потерь от состава твердых растворов. При изменении состава твердого раствора угол потерь меняется по кривой с максимумом в области примерно равных концентраций компонентов. Величина максимума наибольшая в области низких частот ($3 \cdot 10^5$ гц) и уменьшается по мере увеличения частоты так, что при частоте 10^7 гц угол потерь мало зависит от состава твердого раствора. По данным Г. И. Потаховой, аналогичная зависимость $\tan \delta$ от состава твердого раствора наблюдается и при более высоких температурах. Авторы связывают подобную зависимость угла потерь в смешанных кристаллах с особенностями структуры этих кристаллов.

Несколько позже Н. П. Богорóдицкий и Б. А. Кулик [3] исследовали концентрационную зависимость угла диэлектрических потерь твердого раствора системы $KCl-KBr$ и пришли к выводу, что $\tan \delta$ на частоте 10^6 гц и при температуре $200^\circ C$ принимает промежуточные значения между величинами $\tan \delta$ чистых KCl и KBr .

Анализируя результаты выше приведенных работ, необходимо отметить, что измерения проводились в атмосферных условиях. Б. Н. Мацинашвили [4] показал, что влага оказывает сильное влияние на значения диэлектрических потерь. Следовательно, возможно, что влияние влаги имело место и в исследованиях К. А. Водопьянова.

Можно предположить, что гигроскопичность кристаллов твердого раствора $KCl-KBr$ различна для различных составов и в случае максимальной гигроскопичности для эквимольного состава может оказаться, что изменение угла диэлектрических потерь от состава твердых растворов обусловлено различной гигроскопичностью кристаллов.

В работах [1—3] при измерении диэлектрических потерь в твердых растворах применялись различные материалы и способы осуществления электрического контакта с образцом. Это также могло внести вклад в различие концентрационных зависимостей угла диэлектрических потерь твердых растворов.

Целью настоящей работы являлось: 1. Определить влияние материала электродов и способа их нанесения на величину диэлектрических потерь и электропроводности твердых растворов и выбрать наиболее на-

дежный тип электродов. 2. Исследовать влияние атмосферной влаги на значения угла диэлектрических потерь и электропроводности твердых растворов и выяснить причины расхождений экспериментальных данных работ К. А. Водопьянова и Н. П. Богородицкого по исследованию угла диэлектрических потерь в твердых растворах $KCl - KBr$.

Выбор материала электродов и способа их нанесения на образец

Обширные исследования по влиянию материала электродов и способов их нанесения были проведены Б. Н. Мацонашвили [4] и В. В. Панченко [7].

Результаты их исследований показали, что в случае нанесения электродов путем вжигания пасты, а также при нанесении аквадаговых (графитовых) электродов происходит сильное загрязнение образцов и увеличивается проводимость кристаллов. У образцов, с так называемым оптическим контактом, диэлектрические потери оказались ниже, чем со всеми другими электродами. На этом основании автор [4] делает вывод, что лучшими являются электроды с оптическим контактом. Однако результаты исследований В. В. Панченко [7] свидетельствуют о том, что в случае наличия воздушных прослоек между электродом и образцом (при использовании оптического контакта) появляется последовательно включенная емкость и величина измеряемой емкости уменьшается и уменьшается величина $tg\delta$.

По мнению автора [7], наиболее надежными электродами следует считать электроды, нанесенные в вакууме. Недостатком электродов, нанесенных испарением в вакууме, является их относительно невысокая проводимость, что может сильно повлиять на результаты измерений $tg\delta$ на высоких частотах.

По данным Арцыбышева [8], щелочно-галогидные кристаллы при достаточно высоких температурах реагируют почти со всеми металлами, за исключением химически чистого железа и платины. В. В. Панченко не удалось получить хороших электродов из платины, и не было проведено сравнения платиновых электродов с другими типами электродов.

В нашей лаборатории были получены платиновые электроды методом катодного напыления. Для измерений использовались образцы, у которых сопротивление электродного слоя не превышало 30—50 ом. Для сравнения были проверены образцы с электродами из аквадага и образцы с полированными поверхностями (оптическим контактом).

Результаты исследований показали, что для образцов всех составов твердого раствора системы $KCl - KBr$ так же, как и для составляющих его компонентов, характерно повышенное значение $tg\delta$ и σ при использовании аквадаговых электродов (рис. 1, пунктирные линии) по сравнению с образцами, имеющими напыленные платиновые электроды (рис. 1, сплошные линии). Причем расчеты показывают, что увеличение $tg\delta$ в образцах с угольными электродами обусловлено увеличением электропроводности в этих образцах. Следовательно, завышенные значения $tg\delta$ и σ вероятней всего обусловлены загрязнением образцов при нанесении аквадага.

При измерении диэлектрических потерь кристаллов с полированными поверхностями (оптическим контактом) значения $tg\delta$ оказались в два раза ниже, чем у кристаллов с платиновыми электродами (рис. 1, штрихпунктирные линии). Это подтверждает предположение В. В. Панченко о том, что в случае применения электродов с оптическим контактом, измеренные значения емкости образца и $tg\delta$ могут оказаться заниженными.

Образцы с платиновыми электродами дают лучшую повторяемость результатов при переходе от образца к образцу. При измерении в диапазоне частот до 100 кГц не обнаружено заметного влияния сопротивления электродов на значения $\operatorname{tg}\delta$.

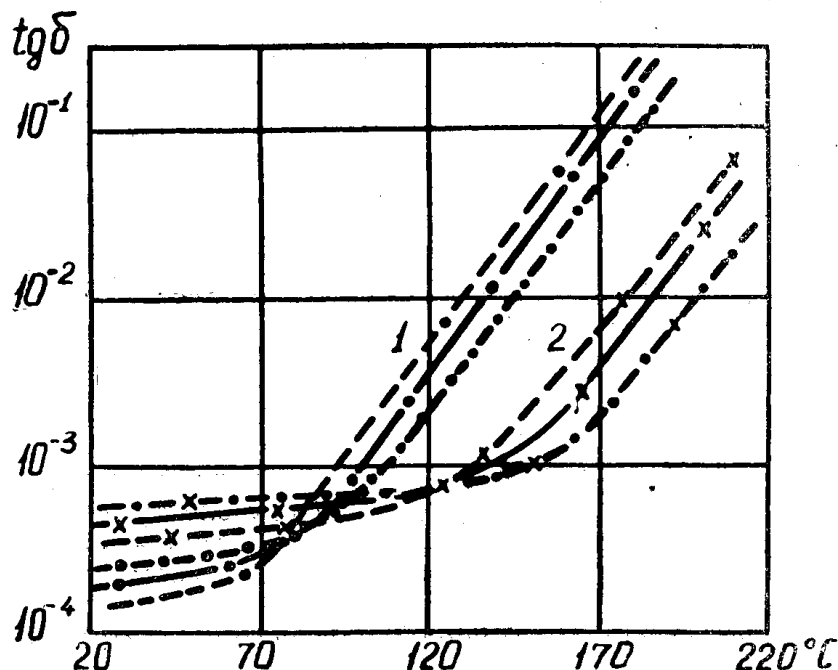


Рис. 1. Температурная зависимость $\operatorname{tg}\delta$ для кристаллов твердых растворов состава 91 М% КСl—9 М% КВr с угольными электродами (пунктирные линии), платиновыми электродами (сплошные линии) и оптическим контактом (штрихпунктирные линии).
1 — 50 Гц, 2 — 5000 Гц

Все это и обусловило применение платиновых электродов при исследовании $\operatorname{tg}\delta$, σ и ϵ твердых растворов КСl—КВr. Кроме того, платиновые электроды механически более прочны и позволяют проводить многократные измерения на одном и том же образце.

Исследование влияния влаги на значения $\operatorname{tg}\delta$ в твердых растворах системы КСl—КВr

Исследованиями Б. Н. Мационашвили [4] установлено, что значения $\operatorname{tg}\delta$ гигроскопических образцов в атмосферных условиях завышены при температурах до 200°C в области частот до 10⁶ Гц. Эти результаты ставят под сомнение утверждение К. А. Водопьянова [8] о том, что при высоких частотах влияние влаги атмосферы не сказывается на значениях $\operatorname{tg}\delta$ щелочных галоидов и их твердых растворов.

Для выяснения влияния влаги атмосферы на значения $\operatorname{tg}\delta$ и σ в твердых растворах КСl—КВr были проведены измерения этих величин в вакууме и атмосфере.

В низкотемпературной области значения $\operatorname{tg}\delta$ для кристаллов, измеренных в атмосфере, оказались много больше, чем значения $\operatorname{tg}\delta$ этих же кристаллов, измеренных в вакууме (рис. 2). При более высоких температурах диэлектрические потери кристаллов, измеренных в атмосфере и вакууме, практически совпадают. Столь высокие диэлектрические потери в низкотемпературной области могут быть обусловлены либо

увеличением диэлектрических потерь релаксационного характера, либо за счет увеличения потерь проводимости.

Измерение электропроводности показало, что ответственными за увеличение $\text{tg}\delta$ в низкотемпературной области являются потери проводимости.

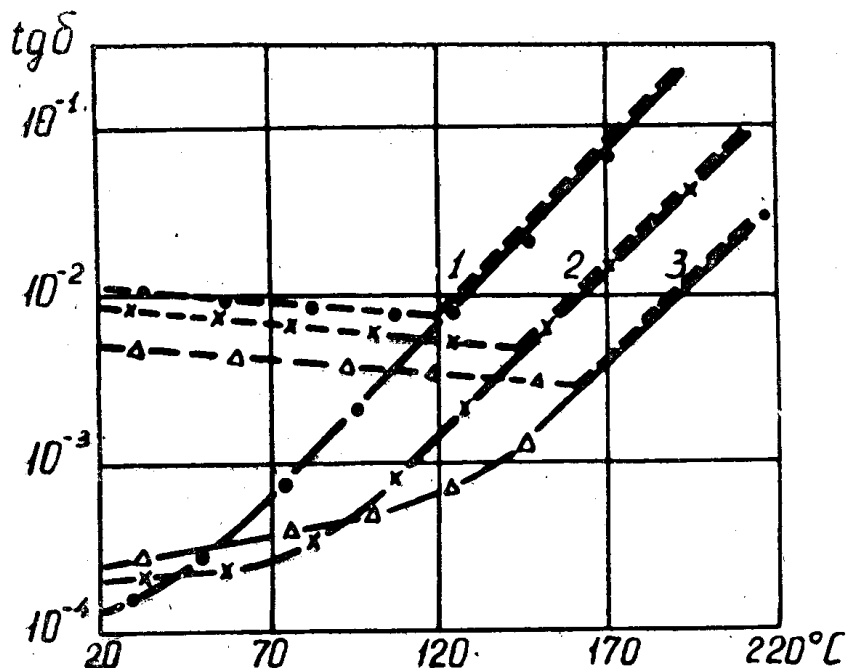


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg}\delta$ для кристаллов твердых растворов состава 10 М% КСl—90 М% КВг, измеренных в вакууме (сплошные линии) и в атмосфере (пунктирные линии).
1 — 50 гц, 2 — 500 гц, 3 — 5000 гц

При комнатной температуре кристаллы энергично адсорбируют влагу, в результате чего поверхностная проводимость во много раз превышает объемную проводимость образца. По мере нагревания образца адсорбированная влага испаряется с образца и поверхностная проводимость уменьшается, а увеличивается объемная проводимость. Однако соотношение между уменьшением поверхностной проводимости и ростом объемной проводимости таково, что общая проводимость, а следовательно, и $\text{tg}\delta$ образца уменьшаются с ростом температуры (рис. 2).

При некоторых значениях температур, при которых роль поверхностной проводимости оказывается незначительной, в температурной зависимости $\text{tg}\delta$ наблюдается перегиб. Точка перегиба с увеличением частоты приложенного поля сдвигается в область более высоких температур.

Зависимость $\text{tg}\delta$ для кристаллов твердого раствора, измеренных в атмосфере от его состава, имеют максимум, приходящийся на состав, близкий к составу 64М% КВг в КСl (рис. 3) и имеют завышенные значения по сравнению со значениями $\text{tg}\delta$, измеренных в вакууме. Как уже отмечалось выше, завышенные значения $\text{tg}\delta$ обусловлены значительной поверхностной проводимостью образцов.

Величина поверхностной проводимости определяется толщиной и свойствами пленки влаги, покрывающей образец. Толщина пленки влаги и ее проводимость зависят от свойств образца, на котором образова-

лась пленка. Объем V адсорбированной влаги на поверхности образца определяется уравнением полимолекулярной теории адсорбции Брунауэра [9]

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]},$$

где V_m — объем адсорбированного вещества, когда вся поверхность покрыта мономолекулярным слоем; C — постоянная, определяемая условием

$$C \cong e^{\frac{U_1 - U_2}{RT}},$$

где U_1 — адсорбция первого слоя, U_2 — теплота конденсации.

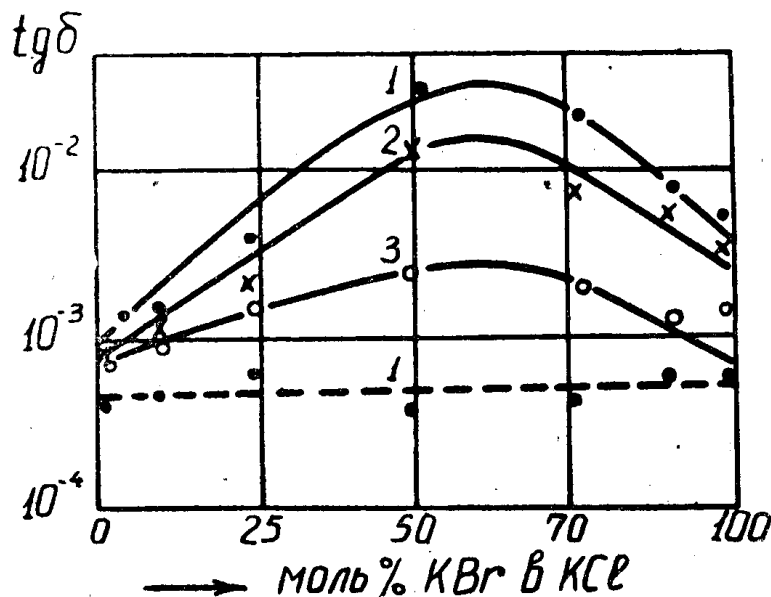


Рис. 3. Зависимость $\text{tg}\delta$ от состава твердого раствора системы KCl-KBr для образцов, измеренных в атмосфере при 20°C (сплошные линии) и в вакууме (пунктирные линии).
1 — 500 гц, 2 — 5 кгц, 3 — 50 кгц

Объем адсорбированной влаги V зависит: а) от краевого угла смачивания поверхности диэлектрика; б) от степени растворимости диэлектрика в воде. Первое является определяющим для диэлектриков, не содержащих в своем составе водорастворимых ионов. Твердый раствор системы KCl-KBr хорошо растворим в воде, поэтому объем адсорбированной влаги будет определяться степенью растворимости твердого раствора в воде.

Растворение, так же как и плавление, представляет переход от упорядоченного кристаллического состояния к неупорядоченному. Эти переходы связаны с увеличением энтропии системы. При растворении происходит разрыв кристаллических связей ионов за счет внедрения частиц растворителя между ионами кристаллической решетки. Этот процесс характеризуется теплотой растворения. Аналогичный разрыв связей проходит и при плавлении твердых кристаллических тел, но только за счет подводимого тепла. Поэтому можно провести аналогию между растворением и плавлением твердого раствора KCl-KBr .

Из диаграммы плавкости [10, стр. 56] видно, что у твердого раствора системы $\text{KCl} - \text{KBr}$ наименьшая температура плавления приходится на состав 64М% KBr в KCl , т. е. на состав, при котором наблюдается максимальное значение $\text{tg}\delta$. Причем температура плавления KCl выше температуры плавления KBr . Аналогичные явления должны наблюдаться и в случае растворения кристаллов, что подтверждается измерениями $\text{tg}\delta$ в твердых растворах в атмосферных условиях. KCl , обладающий большей энергией связи ионов по сравнению с KBr , адсорбирует на себе меньшее количество влаги (за счет меньшей растворимости), чем KBr . Твердые растворы, которые характеризуются несимметрией кристаллической решетки, обладают повышенной растворимостью по сравнению с растворимостью компонентов, а отсюда и адсорбируют на себе большее количество влаги.

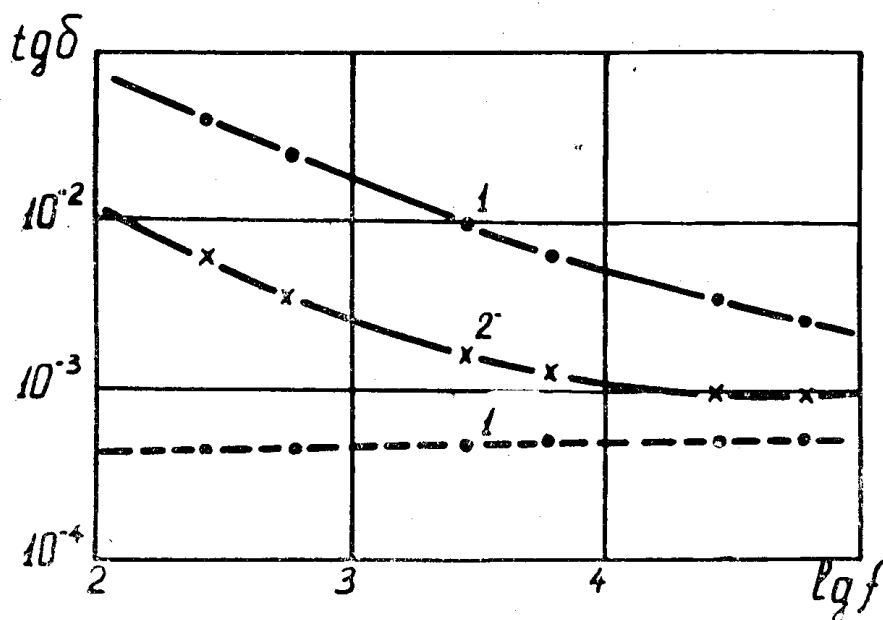


Рис. 4. Частотная зависимость $\text{tg}\delta$ для образцов, измеренных в атмосфере (сплошные линии) и в вакууме (пунктирная линия).
1 — 24 М% KCl — 76 М% KBr , 2 — 75 М% KCl — 25 М% KBr

Необходимо отметить, что объем адсорбированной влаги, а следовательно, и абсолютные значения $\text{tg}\delta$ и σ , сильно зависят от относительной влажности воздуха в момент измерения и времени пребывания образцов в атмосферных условиях перед измерением.

Измерения $\text{tg}\delta$ в функции частоты приложенного поля показывают, что величина $\text{tg}\delta$ уменьшается при увеличении частоты (рис. 4). Однако и при частоте 10^5 гц значения $\text{tg}\delta$ для образцов, измеренных в атмосферных условиях, все еще значительно превышают значения $\text{tg}\delta$ образцов, измеренных в вакууме (рис. 4). Экстраполяция значений $\text{tg}\delta$ в область высоких частот приводит к выводу, что различие между значениями $\text{tg}\delta$ образцов, измеренных в атмосфере и в вакууме, практически отсутствует начиная с частот 10^7 гц и выше.

Согласно работ К. А. Водопьянова [1] и Г. И. Потаховой [2], начиная с частот 10^7 гц и выше, диэлектрические потери в твердых растворах системы $\text{KCl} - \text{KBr}$ практически не зависят от состава твердого раствора. При уменьшении частоты $\text{tg}\delta$ в твердых растворах растет по кривой с максимумом, близким к эквимолярному составу.

Проведенные эксперименты показывают, что объяснение такой зависимости угла диэлектрических потерь необходимо связывать с различной растворимостью твердых растворов в воде и с зависимостью величины $\operatorname{tg} \delta$ у образцов, содержащих адсорбированную влагу, от частоты приложенного поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Водопьянов, Г. И. Галибина. Изв. ТПИ, 91, 269, 1956.
 2. Г. И. Потахова. Диссертация, Томск, 1956.
 3. Н. П. Богородицкий, Б. А. Кулик. ЖТФ, 10, 2165, 1958.
 4. Б. Н. Мацонашвили. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, № 3, 1958.
 5. Г. И. Сканави. Изв. АН СССР, сер. физ., 22, № 3, 1958. Дискуссия.
 6. В. И. Оделевский. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, № 2, 1960. Дискуссия.
 7. В. В. Панченко. ФТТ, 6, в. 2, 1964.
 8. К. А. Водопьянов. Изв. АН СССР, сер. физ., 24, № 2, 1960. Дискуссия.
 9. А. В. Толвинская. Поверхностное сопротивление твердых диэлектриков. Автореферат, Ленинград, ЛПИ, 1955.
 10. А. А. Воробьев. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков, кн. 2, изд-во ТГУ, Томск, 1961.
-