

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В КРИСТАЛЛАХ НА ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЕ

К. А. ВОДОПЬЯНОВ и Г. И. ГАЛИБИНА

Введение

Исследование диэлектрических свойств твердых диэлектриков на высокой частоте имеет большой научный и практический интерес, особенно для быстро развивающейся электро-радиотехнической промышленности.

Для того чтобы сознательно разобраться в требованиях, предъявляемых к материалам электрической изоляции, в первую очередь нужно изучить те физические явления, которые имеют место в диэлектриках, находящихся в электрическом поле.

Для выяснения механизма диэлектрических потерь нужно установить связь между электрическими и физико-химическими свойствами диэлектриков, т. е. найти зависимость основных параметров диэлектрика, диэлектрической проницаемости и угла диэлектрических потерь от их физико-химических характеристик (химсостав, строение) и внешних условий (температура и частота).

В настоящее время теоретические и экспериментальные исследования в области выяснения механизма диэлектрических потерь находятся в стадии разрешения. Трудность этой задачи обусловлена двумя обстоятельствами — слабо разработанной молекулярно-кинетической теорией процессов, определяющих электрические свойства твердых тел, и отсутствием совершенных методов измерений диэлектрической проницаемости и угла диэлектрических потерь, особенно в области высоких и сверхвысоких частот.

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные, характеризующие диэлектрические потери в простых и сложных ионных кристаллах, не содержащих и содержащих полярные молекулы.

До последнего времени не было получено надежных значений угла потерь в диэлектрических кристаллах. Большинство исследователей считали, что в кристаллах как содержащих полярные молекулы, так и не содержащих имеет место омический характер диэлектрических потерь. Существовало ошибочное мнение, что вследствие малого значения угла диэлектрических потерь в кристаллах нельзя установить связь между их диэлектрическими свойствами и физико-химическими характеристиками.

Нами экспериментально доказана необоснованность этих утверждений.

Пользуясь разработанным [1] усовершенствованным методом измерения малых углов потерь (меньше 10^{-4} радиана с точностью до 30%), мы имеем возможность в области высоких частот произвести измерения диэлектрической проницаемости и угла диэлектрических потерь для целого ряда кристаллов.

Нами было также показано, что имеет место существенное различие в характеристике диэлектрических потерь у кристаллов, не содержащих и содержащих полярные молекулы.

Диэлектрические потери в ионных щелочно-галогидных кристаллах

На основании существующей связи между диэлектрической проницаемостью, проводимостью и электрической прочностью с их физическими свойствами для щелочно-галогидных кристаллов [2] нами были продолжены исследования по установлению связи между углом диэлектрических потерь в некоторых щелочно-галогидных кристаллах с их физико-химическими характеристиками.

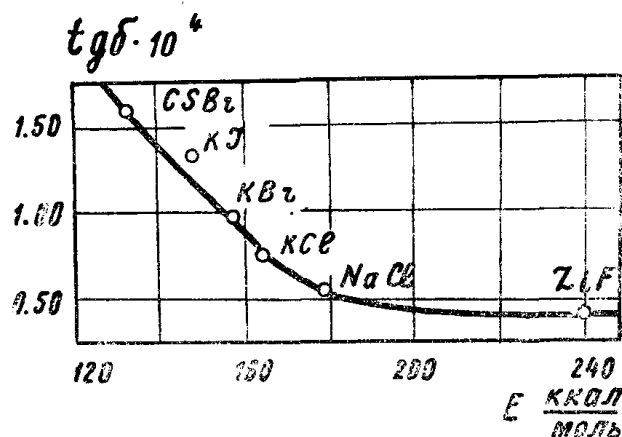


Рис. 1. Связь энергии кристаллической решетки и угла диэлектрических потерь кристаллов.

$$f = 10^6 \text{ гц}$$

Как видно из рис. 1, угол диэлектрических потерь в кристаллах щелочно-галогидных солей уменьшается с увеличением энергии решетки. Подобная зависимость может быть представлена и для энергии активации, теплоты образования, теплоты сублимации и температуры плавления. Угол диэлектрических потерь увеличивается с увеличением постоянной кристаллической решетки.

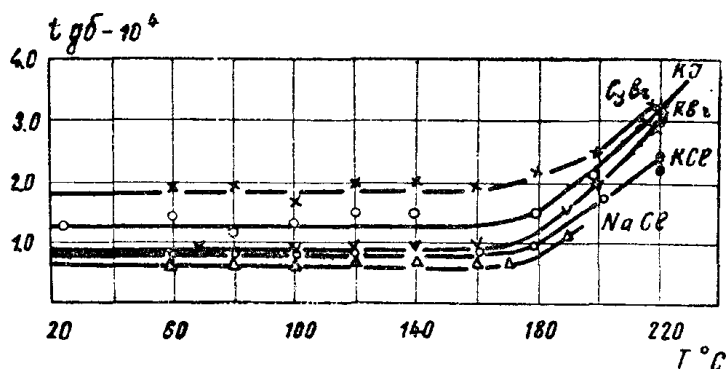


Рис. 2. Зависимость угла диэлектрических потерь кристаллов от температуры.

$$f = 10^6 \text{ гц}$$

На основании полученных зависимостей можно сделать заключение что диэлектрические потери щелочно-галогидных кристаллов обусловлены химическим составом и прочностью химического соединения, т. е. угол диэлектрических потерь является характеристикой основного вещества и его структуры, а примеси в небольшом количестве, которые имеются

в реальных кристаллических диэлектриках, играют, повидимому, второстепенную роль.

Температурная зависимость угла диэлектрических потерь в кристаллах разной прочности должна быть различной. Чем меньше энергия активации и энергия решетки, тем при более меньших температурах должен быть обнаружен температурный ход угла потерь.

Чтобы проверить эти ожидания, были сняты температурные зависимости угла потерь на частоте 10^6 гц для щелочно-галогидных кристаллов NaCl, KCl, KBr, KJ и CsBr, имеющих разную энергию кристаллической решетки.

Из рис. 2 видно, что с повышением температуры до 175°C угол потерь мало изменяется у всех кристаллов. С дальнейшим повышением температуры начинается заметное возрастание угла потерь. Эта температурная точка тем ниже, чем меньше энергия кристаллической решетки, и наоборот.

Механизм диэлектрических потерь в ионных кристаллах представляется нам следующим образом.

Под влиянием внешнего воздействия (электрического, теплового и др.) в кристалле происходит увеличение числа слабо связанных ионов, имеющих различную энергию активации.

Сравнительно небольшое число ионов, обладающих большей энергией активации, под влиянием электрического поля в кристалле будет совершать поступательное движение, создавая сквозной ток проводимости.

Большая часть ионов, имеющих меньшую энергию активации, под действием переменного электрического поля будет совершать возвратно-поступательное перемещение в ограниченном объеме, обуславливая диэлектрические потери релаксационного характера.

Чем меньше энергия решетки, тем больше будет слабо связанных ионов, обуславливающих диэлектрические потери.

Диэлектрические потери в смешанных кристаллах

Многие исследователи указывают, что физические свойства смешанных кристаллов отличаются от свойств чистых кристаллов даже при небольшой концентрации, составляющей компоненты.

Однако структура смешанного кристалла еще мало исследована.

В теории регулярных растворов предполагается, что при образовании твердого раствора вид элементарной ячейки исходных компонент не изменяется, изменяется только расстояние между центрами ионов за счет того, что узел занимает ионом с другим ионным радиусом.

Дюргам и Ходкинс [3] отказались от представлений теории регулярных растворов (сохранение элементарной ячейки кристалла в смешанных кристаллах). Они считают, что вводимый ион закреплен в нормальном узле кристаллической решетки, но за счет того, что этот ион посторонний, с другим радиусом происходит смещение собственных ионов на некоторое расстояние от положения в неискаженной решетке. Это положение соответствует минимуму потенциальной энергии ионов центрального—примесного и собственного.

В том и другом случае получается, что постоянная кристаллической решетки в смешанных кристаллах с увеличением концентрации второй компоненты изменяется монотонно до значения постоянной кристаллической решетки второй компоненты. Аналогично меняется и энергия кристаллической решетки смешанных кристаллов при изменении состава.

Измерение постоянной кристаллической решетки проводится рентгенографическими методами. На рентгенограммах получается совершенно четкая интерференционная картина, однако рентгенографически мы определяем среднее значение периода решетки твердого раствора, фактически

же кристаллическая решетка твердого раствора искажена—разные элементарные ячейки кристалла имеют разные размеры.

Ионы, находящиеся в местах искажения кристаллической решетки, являются наиболее слабо связанными со своими соседями (потенциальные барьеры искажены). Эти ионы могут перемещаться в ограниченных объемах, либо могут быть сорванными со своих положений равновесия и принимать участие в процессе проводимости.

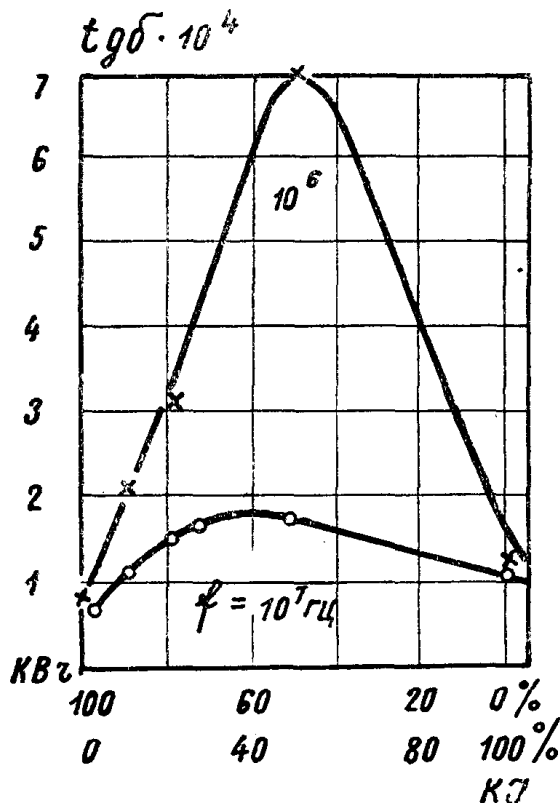


Рис. 3. Зависимость угла потерь от состава твердых растворов при комнатной температуре.

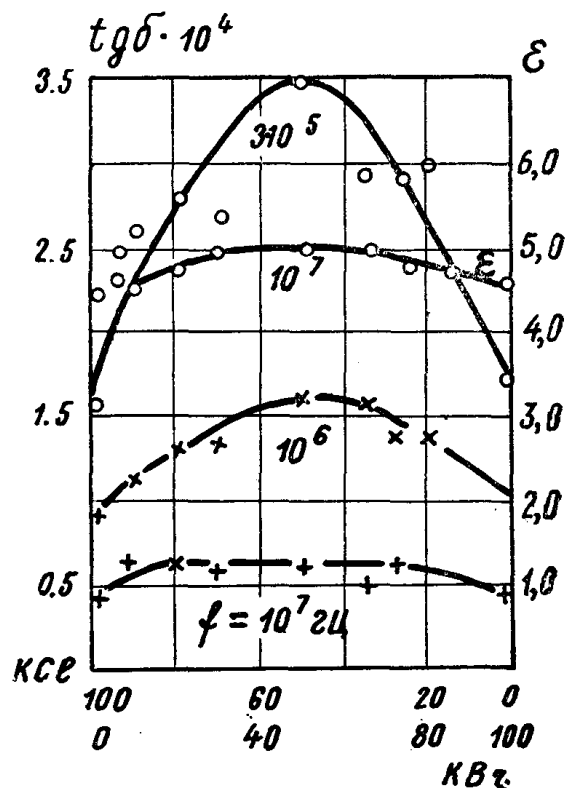


Рис. 4. Зависимость угла потерь от состава твердых растворов при $T = 20^\circ$.

Если учесть, что в смешанных кристаллах, состоящих из компонентов, имеющих разные постоянные кристаллических решеток, имеются искаженные места, в которых облегчается тепловая диссоциация ионов, то в зависимости от внешних факторов (температуры и частоты) можно ожидать заметное увеличение угла диэлектрических потерь.

Нами были исследованы диэлектрические потери системы твердых растворов изоморфных кристаллов $\text{NaCl} - \text{NaBr}$, $\text{KCl} - \text{KBr}$ и $\text{KJ} - \text{KBr}$. Кристаллы выращивались из расплава.

Известно, что температура плавления твердых растворов изменяется по кривой с минимумом в зависимости от состава твердого раствора.

Поглощенная при образовании твердого раствора теплота в зависимости от состава твердого раствора изменяется по кривой с максимумом в области приблизительно равной концентрации компонент [5, 6, 7, 8].

Как видно из рис. 3, 4, 5, угол диэлектрических потерь смешанных кристаллов в зависимости от состава кристаллов меняется по кривой с максимумом при частотах 10^7 гц и ниже. С понижением частоты максимум делается более резко выраженным. Подобная картина наблюдается с повышением температуры (рис. 6).

Зависимость угла потерь от температуры для смешанных кристаллов представлена на рис. 7 и 8. Видно, что начало повышения угла потерь с увеличением температуры зависит от концентрации второго компонента.

При частотах 10^7 гц и выше имеет место более слабая зависимость угла потерь от состава кристалла.

По абсолютному значению максимум угла потерь в бинарной системе KJ—KBr значительно выше, чем у других исследованных систем (КСJ—KBr и NaCl—NaBr). Это и надо

было ожидать, так как в последних минимальная температура плавления выше и теплота образования значительно ниже, чем в системе KJ—KBr.

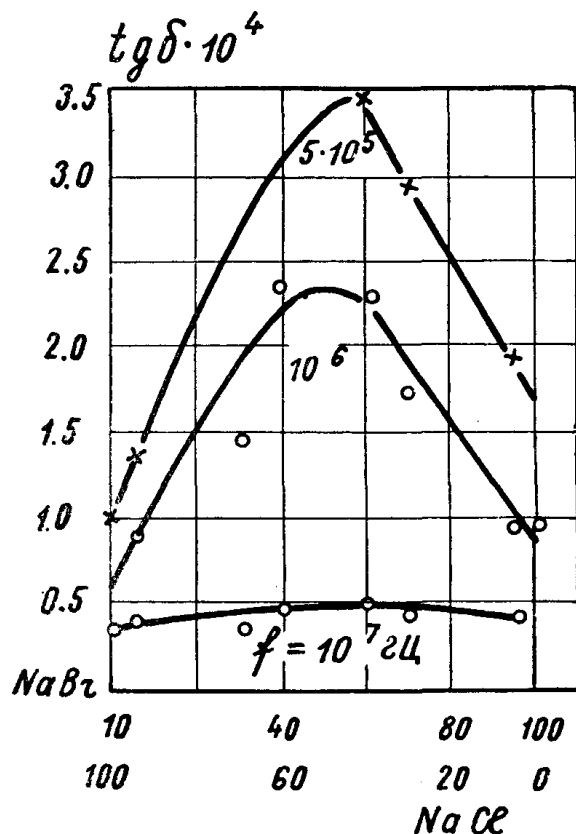


Рис. 5. Зависимость угла потерь от состава твердых растворов при $T = 20^\circ$.

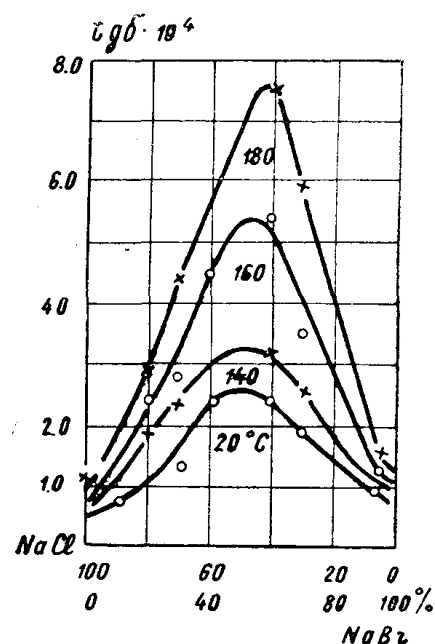


Рис. 6. Зависимость угла потерь от состава твердых растворов при различных температурах.

$f = 10^6$ гц

Если ионы, находящиеся в местах искажения кристаллической решетки, принимают участие в проводимости, увеличивая ее по сравнению с проводимостью чистых кристаллов (а зависимость проводимости от состава для прессованных образцов смешанных кристаллов выражается кривой с максимумом), то понятно наличие максимума в кривой зависимости угла потерь от состава смешанных кристаллов. При увеличении концентрации второго компонента увеличивается число искажений в кристаллической решетке, увеличивается электропроводность. Понятно при таком объяснении и увеличение величины максимума с уменьшением частоты.

В пользу такого объяснения говорят и частотные зависимости угла потерь смешанных кристаллов — малая зависимость от частоты (10^7 — $3 \cdot 10^6$ гц), а затем рост.

Таким образом, в смешанных кристаллах мы имеем значительное увеличение $\text{tg} \delta$ по сравнению с чистыми щелочно-галогидными кристаллами.

$\text{tg} \delta$ заметно зависит от температуры и частоты.

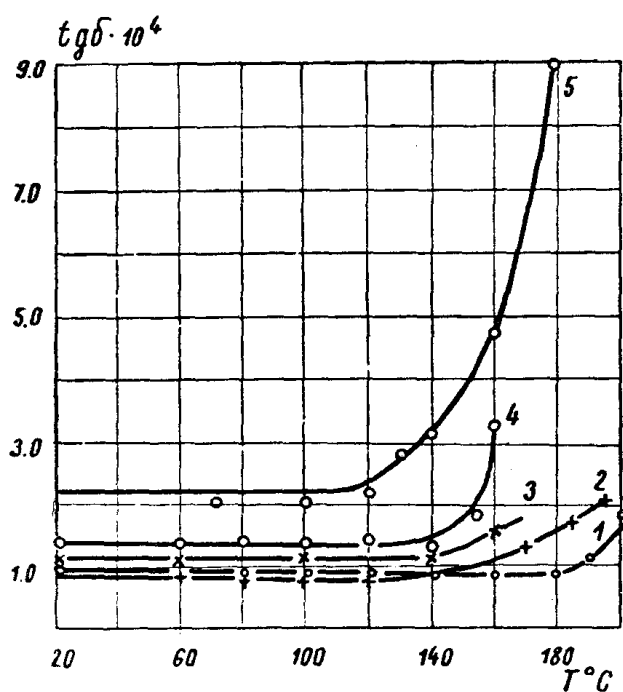


Рис. 7. Зависимость угла потерь смешанных кристаллов от температуры. $f = 10^6$ гц.

- 1 — 100% KCl; 2 — 95 мол % KCl — 5 мол % KBr;
 3 — 90 мол % KCl — 10 мол % KBr;
 4 — 70 мол % KCl — 30 мол % KBr;
 5 — 50 мол % KCl — 50 мол % KBr.

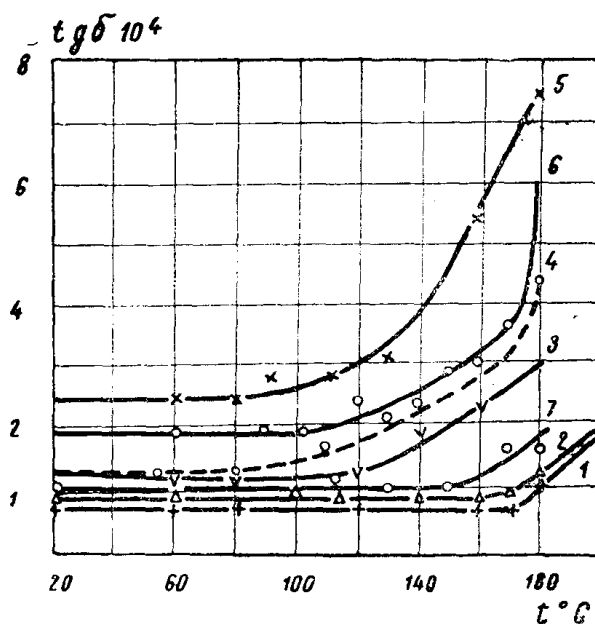


Рис. 8. Зависимость угла потерь смешанных кристаллов от температуры.

- 1 — 100% NaCl; 2 — 95% NaCl — 5% NaBr;
 3 — 80% NaCl — 20% NaBr;
 4 — 70% NaCl — 30% NaBr;
 5 — 40% NaCl — 60% NaBr;
 6 — 30% NaCl — 70% NaBr;
 7 — 5% NaCl — 95% NaBr.

Общей характеристикой ионных кристаллов является то, что диэлектрические потери в них имеют ионный характер, они связаны с движением ионов и с ионной структурой диэлектрика.

Диэлектрические потери в неорганических кристаллах, содержащих полярные молекулы

Существенным фактором, определяющим диэлектрические свойства полярных диэлектриков, является тепловая ориентационная поляризация, обусловленная ориентацией полярных молекул, или их радикалов, в электрическом поле соответствующей частоты и в определенном интервале температур.

Некоторые наиболее распространенные твердые диэлектрики имеют в своем составе полярные молекулы. Для правильного использования подобных диэлектриков в электро-радиотехнических установках представляет интерес выяснить, каковы будут их диэлектрические характеристики в переменном электрическом поле, особенно при высокой частоте, в зависимости от изменения температуры. Кроме того, такая характеристика очень нужна для выбора рецептуры и технологии изготовления новых электроизоляционных материалов, обладающих высокими качествами.

Мы считаем, что для характеристики диэлектрической поляризации ионных кристаллов с полярными молекулами необходимо изучить температурно-частотную зависимость угла потерь и диэлектрической проницаемости. Многие авторы занимались исследованием только диэлектрической проницаемости, которая в некоторых случаях может слабо изменяться в зависимости от частоты и температуры. Более чувствительной характеристикой диэлектрика является угол диэлектрических потерь, который при наличии релаксационных процессов в зависимости от внешних факторов заметно изменяется, если только потери проводимости не будут доминирующими. Однако от последних легко избавиться, если исследование проводить на высокой частоте.

В нашей лаборатории были поставлены систематические исследования диэлектрических свойств кристаллических полярных диэлектриков в полях высокой частоты [9]. Изучалась температурно-частотная зависимость угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости в некоторых полярных кристаллических диэлектриках, содержащих в качестве полярных молекул кристаллизационную воду, гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), медный купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и разного сорта тальк ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

При постановке этой задачи мы имели в виду указания Г. И. Сканава [10], что ориентационная поляризация водных кристаллов обусловлена вращением гидроксильных групп. Эти группы, обладая значительной полярностью, закреплены в молекуле довольно слабо и, повидимому, могут вращаться даже в том случае, если молекулы воды встроены в кристаллическую решетку.

Из полученного экспериментального материала [9, 11] видно, что в области высокой частоты для всех исследованных кристаллов имеются температурные и частотные максимумы $\text{tg } \delta$. Причем в области максимума $\text{tg } \delta$ наблюдается изменение ϵ .

Частотно-температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для полярных кристаллов аналогичны зависимостям для полярных жидких и аморфных веществ.

На этом основании мы считаем, что в кристаллических диэлектриках, содержащих кристаллизационную воду, при определенных температурах и частотах возможна ориентация полярных молекул или их радикалов, т. е. возможен релаксационный механизм диэлектрических потерь.

Наличие нескольких температурных и частотных максимумов соответствует структурной формуле кристаллогидрата, указывающей на число

групп диполей ОН, по-разному закрепленных в комплексной молекуле. Это положение находится в согласии с указаниями Д. И. Менделеева о выделении кристаллизационной воды в несколько этапов.

Нами показано, что диэлектрические потери в полярных кристаллах зависят от энергии активации полярных молекул.

Вычисление энергии активации мы производили по формуле

$$U = k \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} (\ln f_1 - \ln f_2)$$

на основании экспериментальных данных смещения частотных максимумов $\operatorname{tg} \delta$ в зависимости от температуры.

Можно считать, что число максимумов $\operatorname{tg} \delta = f(T, \omega)$ определяется структурой кристалла. Положение частотных и температурных максимумов $\operatorname{tg} \delta$ обуславливается величиной энергии активации слабо связанных диполей. Величина максимумов $\operatorname{tg} \delta$ определяется числом слабо связанных диполей, участвующих в процессе диэлектрической релаксации.

Мы склонны считать, что полученные нами закономерности находятся в качественном соответствии с теорией диэлектрических потерь Сканава, если в последней учесть, что полярные молекулы имеют разные значения времени релаксации, абсолютная величина которых определяется энергиями активации молекул или их радикалов.

Необходимо отметить, что до сих пор нет теоретического обоснования функции распределения времени релаксации на основе молекулярных характеристик диэлектрика. Исследования иностранных ученых в этой области по существу представляют математическую обработку экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найденная нами связь между диэлектрическими свойствами кристалла с его физико-химическими данными должна быть положена в основу как для разработки новых диэлектриков, обладающих высокими электрическими свойствами, так и для выяснения механизма диэлектрических потерь в твердых диэлектриках.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Водопьянов и В. Ф. Ивлев. ЖТФ, 8, 17, 1938.
2. А. А. Воробьев и К. А. Водопьянов. ДАН, СССР 94, № 3, 1954.
3. Durham и Hawkins The j. of Chem. Phys 19, 2, 1951.
4. В. П. Радищев. ЖОХ, т. 5, в. 4, 1935.
5. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный. Собрание избранных работ Курнакова, т. I.
6. И. Б. Вржесневский. Изв. С. П. (6) ПИ, т. 15, в. 2, 1911.
7. Grimm und Herzfeld Z. f. Physik 16. 77. 1923.
8. Fieneman J. Chem. Phys. 18, 771, 1950.
9. К. А. Водопьянов. ЖТФ, 23, вып I, 1954.
10. Г. И. Сканава. Физика диэлектриков, 1949.

Вопросы и ответы

А. А. Воробьев—есть ли данные по измерению диэлектрической проницаемости для смешанных систем?

К. А. Водопьянов—данные есть; изменение ϵ от состава очень слабое, характер изменений тот же, что и для $\operatorname{tg}\delta$.

А. А. Воробьев—изучали ли $\operatorname{tg}\delta$ для состарившихся образцов?

К. А. Водопьянов—измерения показали, что для некоторых смешанных кристаллов $\operatorname{tg}\delta$ уменьшается по мере старения.

С. С. Гутин—в каких полях производились измерения?

К. А. Водопьянов—измерения проведены в слабых полях.

С. С. Гутин просит сопоставить полученные данные с данными по пробою.

К. А. Водопьянов говорит, что по их данным получается уменьшение $\operatorname{tg}\delta$ кристалла с увеличением энергии решетки. Исследования, проведенные в ТПИ, показывают повышение электрической прочности кристалла с увеличением энергии решетки.

Г. И. Сканава—как обстояло дело с влиянием влажности и гигроскопичности?

К. А. Водопьянов—образцы прогревались в вакуумной печи до 200° , и затем находились в эксикаторе. За время измерения влияние влажности слабое, как показывает практика. Влияние влаги изменило бы прежде всего характер зависимости $\operatorname{tg}\delta$ от t° , очевидно влияния нет, т.к. прямой и обратный ход кривых совпадали.

Б. Н. Мацонашвили—в докладе указывается, что потери обусловлены проводимостью и слабо связанными ионами. Являются ли потери релаксационными и дают ли они максимум?

К. А. Водопьянов—максимум в этих явлениях не проявляется, но если образцы отжечь, то максимум $\operatorname{tg}\delta$ хорошо проявляется и смещается в сторону высоких температур с увеличением частоты.

Б. Н. Мацонашвили—исследовалось ли влияние примесей и условий выращивания монокристаллов?

К. А. Водопьянов—влияние примеси не исследовалось, но примеси, которые имеются в чистых реальных кристаллах, играют здесь второстепенную роль.

Г. И. Сканава говорит, что для гипса максимум $\operatorname{tg}\delta$ высок, а ϵ почти не меняется. Надежны ли измерения для ϵ ?

К. А. Водопьянов—изменения ϵ в области максимума установлены точно.

Р. М. Кессених—вы говорили, что примеси не играют существенной роли, однако на графике влияние примесей проявляется.

К. А. Водопьянов—отмечает, что он говорил о второстепенной роли примесей, которые в очень небольшом количестве имеют место в чистых кристаллах.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
5	15 сверху	Зинерман	Зингерман
9	2 снизу	пробивкой напряженности	пробивной напряженностью
13	4 сверху	$\varepsilon_m \cong 4 \frac{h}{2\pi}$	$\varepsilon \cong 4 \frac{h}{2\pi} \omega$
24	подпись под рисунком	рис.	рис. 9.
50	14 сверху	$\frac{1}{M_L^{a\kappa}} = \left\{ \frac{1}{M} \right.$	$\frac{1}{M_L^{a\kappa}} = \left\{ \frac{1}{M_-} \right.$
53	10 сверху	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$
57	5 сверху	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}}\right) e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2}$	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}}\right) e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2}$
64	Уравнение (87)	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{1}{l_0}}$	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{l_1}{l_0}}$
65	18 снизу	$I \div 2\varepsilon_p$	$I + 2\varepsilon_p$
85	7 снизу	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-}$	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-2}$
111	2 сверху	производимости	проводимости
111	8 и 10 сверху	активизации	активации
120	5 сверху	прочности химического	прочности от химического
135	литерат. 6	стр. . .	стр. 113
147	11 снизу	$\varepsilon \cong 1000$	$\varepsilon \approx 1000$
148	подпись к рис. 4.	<i>Иразр. Ипроб.</i>	<i>Иразр. / Ипроб.</i>
204	рис. 1	KbBr	RbBr
253	подпись к рис. 6	$2 - f = 4 \cdot 10^3 \text{ гц}; 3 - f = 10^2 \text{ гц}$	$2 - f = 4 \cdot 10^2 \text{ гц}; 3 - f = 10^3 \text{ гц}$
273	7 сверху	KCl	KCl
290	подпись к рис. 4	210 ⁵	2.10 ⁵
294	1 снизу	от 10	от 10 ⁻⁴ при $f = 2 \cdot 10^7$ до 6 10
282		таблица	таблица 2
324	3 сверху	стр. 269	стр. 251
336	16 снизу	[3,4]	[3]
337	10 сверху	[5]	[4]
337	4 снизу	[6]	[5]
337	1 снизу	[7]	—
338	2 сверху	[8]	[6]
338	4 и 5 сверху	[9,10]	[7,8]
339	8 снизу	[11,12]	[9,10]
340	14 сверху	[13]	[11]
347	23 снизу	[14]	[12]
347	3,4 снизу	[15]	—
348	17 снизу	[16]	[13]
350	4 сверху	$\psi_\varphi [M] x = \text{Const}$	$\psi_\varphi [M] x = \text{Const}$
451	1 снизу	механический	технический