

ИОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И МЕХАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

З. И. ДРУЖИНИНА, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Г. В. СТЕБНИЦКАЯ

(Представлено научным семинаром по диэлектрикам)

Многие электрические свойства кристаллов определяются энергией решетки и теплотой образования. Экспериментально установлено, что электрическая прочность щелочно-галоидных солей возрастает с увеличением энергии решетки [1].

По величине теплоты образования химического соединения можно судить об устойчивости соединения и его электрических свойствах [2].

Представляло интерес исследовать закономерности, которым подчиняется электропроводность твердых растворов щелочно-галоидных соединений. Электропроводность твердых диэлектриков, в частности, кристаллов щелочно-галоидных солей, изучалась многими авторами [3, 4, 5]. Но исследований температурной зависимости электропроводности твердых растворов щелочно-галоидных солей при количественном изменении состава раствора, а также механических смесей щелочно-галоидных солей нам неизвестно.

Электропроводность кристаллов разделяют на собственную, обусловленную движением основных ионов кристаллической решетки, которая лучше проявляется при высоких температурах, и электропроводность, обусловливаемую ионами примесей и слабо закрепленными ионами в дефектных местах, проявляющуюся в области сравнительно низких температур.

При введении примесей типа внедрения электропроводность кристалла, определяемая движением носителей тока в междоузлиях, возрастает, потому что возрастает число носителей тока, уменьшается энергия их освобождения вследствие нарушения решетки примесями и уменьшения энергии связи между частицами кристалла. Электропроводность, обусловленная переходом ионов из одного пустого узла в другой, как это имеет место для твердых растворов типа замещения, при малом введении примесей не увеличивается значительно. А при большом введении примесей часть носителей тока расположится в междоузлиях, это вызовет увеличение числа носителей тока и уменьшение энергии связи между частицами кристалла, вследствие чего увеличится электропроводность.

Нами было проведено измерение электропроводности твердых растворов типа замещения систем хлористый калий + хлористый рубидий и хлористый калий + бромистый калий с целью выяснения влияния устойчивости химического соединения на электропроводность.

Были подвергнуты исследованию монокристаллы указанных твердых растворов, прессованные образцы из измельченных монокристаллов и прессованные образцы, представляющие собой механическую смесь указанных ранее систем, взятых в различных процентных соотношениях.

Исследуемые образцы были получены путем выращивания из расплава по методу Киропулоса и доводились до нужной толщины шлифовкой на стекле, смоченном насыщенным раствором данного состава. Образцы имели толщину 2 мм, которая измерялась на микрометре с точно-

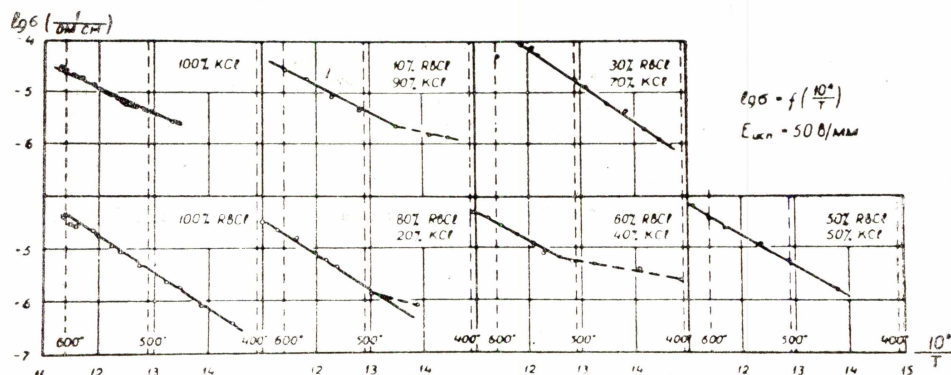
стью до 0,01 мм. Качество образцов контролировалось с помощью микроскопа.

Хлористый калий в мол %	Хлористый рубидий в мол %
100	0
90	10
70	30
50	50
40	60
20	80
0	100

Для измерения электропроводности образцы помещались между плоскими с закругленными краями никелевыми электродами в специальном кристаллодержателе, который затем был помещен в печь. Температура образца измерялась с помощью термодпары (платина-платинородий). Нагрев образца и охлаждение его производились со скоростью 2° в минуту. Ток, протекающий через образец, измерялся с помощью гальванометра методом непосредственного отклонения при напряженности поля в образце 50 в/мм. Измерения тока, текущего в образце, производились при нагреве его и охлаждении.

Измерялась зависимость электропроводности от температуры монокристаллов твердых растворов хлористый калий — хлористый рубидий различного состава (см. табл.).

На фиг. 1 показана зависимость логарифма электропроводности от температуры для монокристаллов твердых растворов системы хлористый калий — хлористый рубидий. Излом в прямолинейном возрастании



Фиг. 1. Зависимость логарифма электропроводности от температуры для монокристаллов системы хлористый калий — хлористый рубидий (высокотемпературная область).

логарифма электропроводности с повышением температуры и увеличение наклона прямой показывают, что в области сравнительно низких температур, до точки излома, ток переносится зарядами с меньшей энергией активации, чем при температурах выше точки излома.

По графикам, на которых представлены результаты указанных измерений, подсчитаны значения энергий активации, соответствующие различным процентным соотношением твердых растворов системы хлористый калий — хлористый рубидий.

На фиг. 2 представлено изменение электропроводности и энергии активации монокристаллов твердых растворов системы хлористый ка-

лий — хлористый рубидий. С изменением их состава электропроводность монокристаллов твердых растворов изменяется по кривой с максимумом в зависимости от состава твердых растворов. Соответственно низкотемпературная энергия активации в зависимости от состава монокристаллов изменяется по кривой с минимумом. Энергия активации имеет наименьшие значения, а электропроводность наибольшие значения в области почти равного содержания компонент твердых растворов.

Исследование системы хлористый калий — хлористый рубидий производилось на образцах, изготовленных различными способами: монокристаллах, выращенных из расплава, образцах, спрессованных из измельченных монокристаллов, выращенных из расплава, и спрессованных образцах, являющихся механической смесью хлористого калия и бромистого калия.

Результаты исследования монокристаллов твердых растворов системы хлористый калий — бромистый калий представлены на фиг. 3, из которой видно, что при изменении состава твердого раствора уменьшению энергии активации соответствует рост электропроводности твердых растворов.

Попытка определить закономерность изменения электропроводности монокристаллов твердых растворов с изменением их состава в области более высоких температур не увенчалась успехом. Определенной зависимости величины энергии активации и электропроводности от количественного соотношения компонент твердого раствора при температурах $530 \div 600$ град., которым соответствовала область высокотемпературной электропроводности, не получено.

Это обстоятельство представляется возможным объяснить тем, что при изменении температурной зависимости электропроводности монокристаллов твердых растворов происходит их старение.

Мы наблюдали старение монокристаллов в зависимости от времени хранения их в течение двух месяцев на образцах твердых растворов системы хлористый калий — бромистый калий, взятых в равных соотношениях: 50 мол% хлористого калия и 50% моль бромистого калия. Результаты измерений электропроводности указанных монокристаллов представлены на фиг. 4.

С увеличением времени хранения из монокристаллов твердого раствора хлористый калий — бромистый калий электропроводность их уменьшается. По данным Ромбаха и Жемчужного [6], Курнакова и Жемчужного [7], следует, что с течением времени величина теплоты образования твердого раствора уменьшается и система приходит в более устойчивое состояние. Это сопровождается уменьшением величины электропроводности.

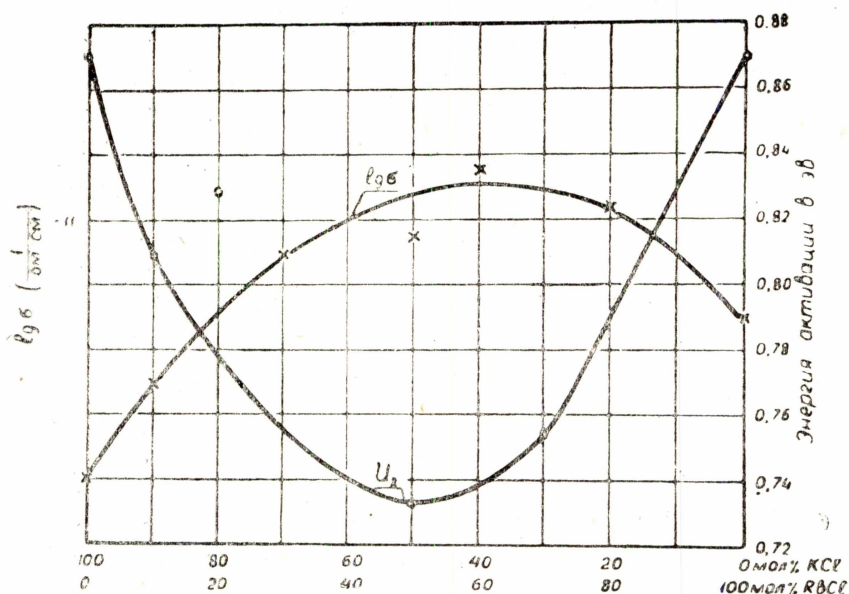
Наименее устойчивыми являются монокристаллы с приблизительно одинаковым содержанием компонент. Распад твердых растворов сопровождается уменьшением теплоты образования, увеличением устойчивости системы и уменьшением электропроводности.

В своей работе мы учитывали возможность старения образцов и подвергали исследованию образцы, изготовленные за 2 — 3 дня до измерения.

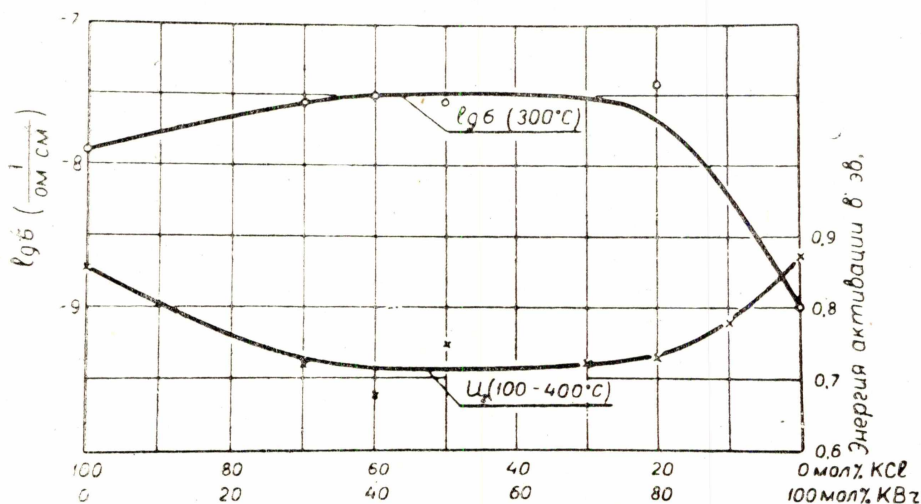
Результаты проведенного исследования электропроводности монокристаллов твердых растворов систем хлористый калий — хлористый рубидий и хлористый калий — бромистый калий представляется возможным объяснить следующим образом: с увеличением количества второй компоненты монокристаллов устойчивость системы уменьшается, о чем косвенно можно судить по увеличению для таких образцов теплоты образования. На фиг. 5 представлено изменение величины теплоты образования и соответственно электрической прочности с изменением процентного

соотношения компонент для монокристаллов системы хлористый калий — бромистый калий.

Уменьшение устойчивости системы способствует уменьшению энергии активации ионов и увеличению электропроводности образцов соответствующего состава.



Фиг. 2. Зависимость логарифма электропроводности при $t=100$ град. и низкотемпературной энергии активации в интервале температур (50—400 град.) от состава для монокристаллов твердых растворов хлористый калий — хлористый рубидий.



Фиг. 3. Зависимость логарифма электропроводности при $t=300$ град. и энергии активации в интервале температур (100—400 град.) от состава монокристаллов твердых растворов хлористый калий — бромистый калий.

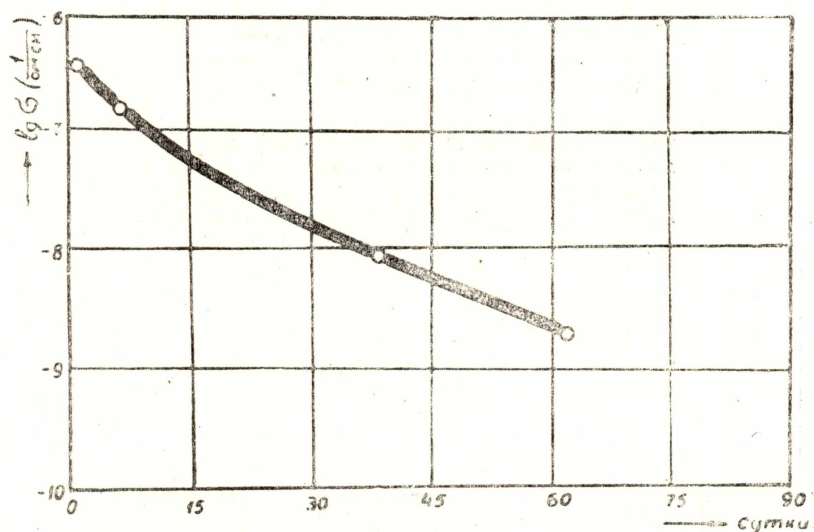
Исследование электропроводности системы хлористый калий — бромистый калий проводилось на прессованных образцах, изготовленных из

измельченных монокристаллов или из механической смеси хлористого калия и бромистого калия в различных процентных соотношениях.

На фиг. 6 представлены зависимости логарифма электропроводности и энергии активации от состава для системы хлористый калий — бромистый калий в образцах, спрессованных из измельченных монокристаллов твердых растворов.

Наибольшую величину электропроводности и наименьшее значение энергии активации имеют образцы, содержащие почти одинаковое количество обеих компонент.

На фиг. 7 представлена зависимость логарифма электропроводности от температуры для образцов, спрессованных из механической смеси порошков хлористого калия и бромистого калия. Для пресованных образцов наблюдается обычный характер зависимости электропроводно-

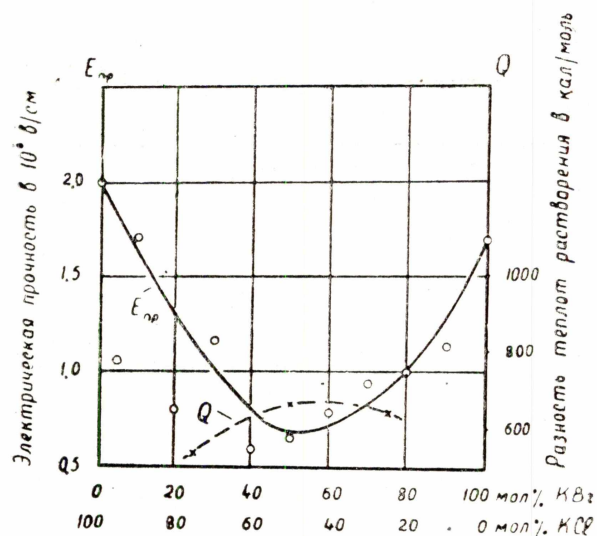


Фиг. 4. Зависимость электропроводности монокристаллов твердого раствора 50% хлористого калия — 50% бромистого калия от времени хранения образцов ($t=300$ град. С).

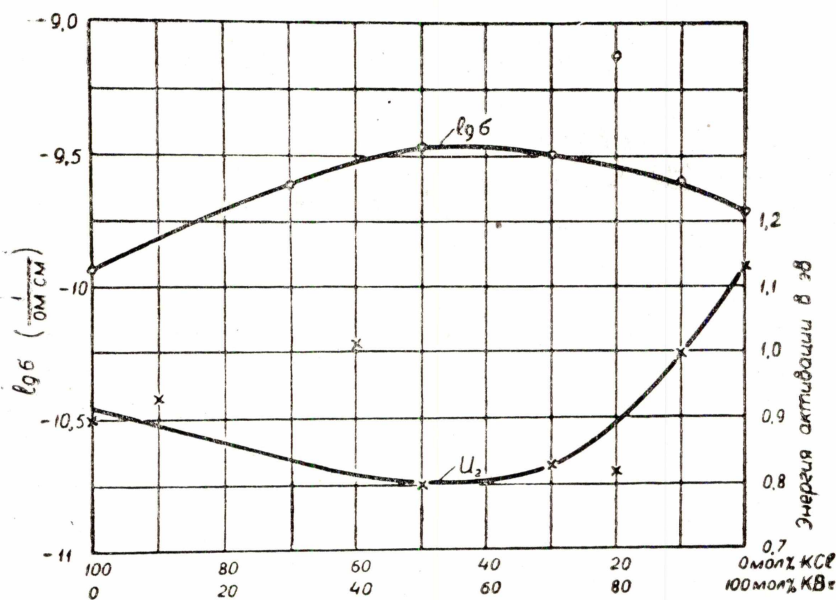
сти от температуры, как и для других диэлектриков с ионной электропроводностью.

На фиг. 8 приведена зависимость логарифма электропроводности от состава для образцов, спрессованных из порошков хлористого калия и бромистого калия (механическая смесь). В области температур от 200 до 400° наблюдается значительное уменьшение энергии активации с увеличением количественного соотношения второй компоненты. Соответственно уменьшению энергии активации возрастает электропроводность образцов. При некотором количественном соотношении порошков хлористого калия и бромистого калия наблюдается максимум логарифма электропроводности и минимум энергии активации.

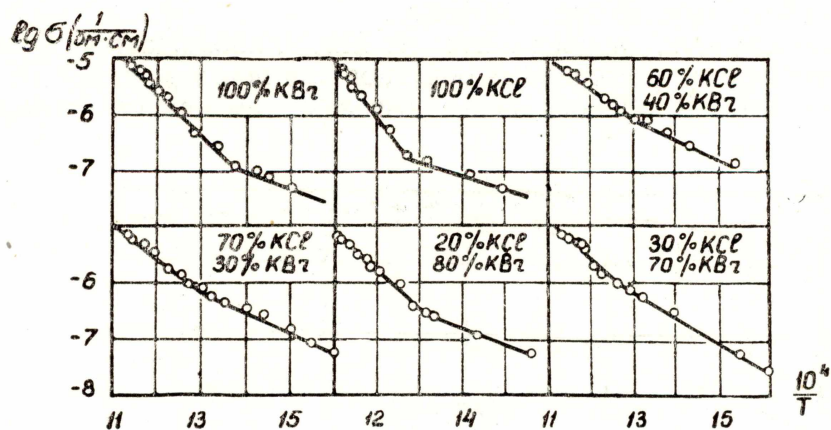
На фиг. 9 показана зависимость логарифма электропроводности от процентного соотношения порошков хлористого калия и бромистого калия в пресованных образцах при температуре 400° и при температуре 600°. Последняя соответствует высокотемпературной области



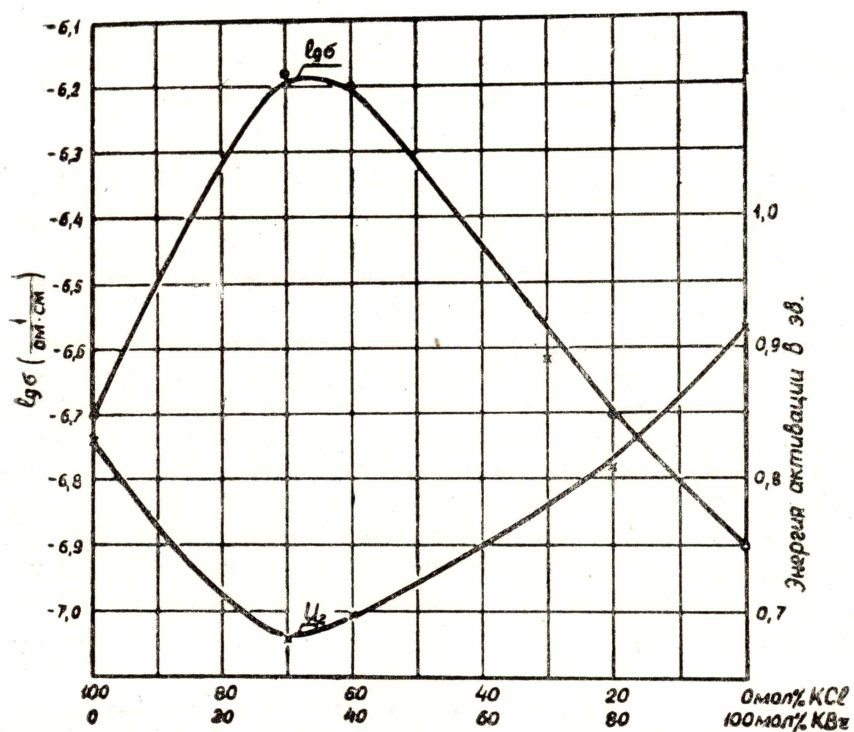
Фиг. 5. Зависимость электрической прочности и разности теплот растворения в воде механической смеси и твердого раствора от состава для монокристаллов системы хлористый калий — бромистый калий.



Фиг. 6. Зависимость логарифма электропроводности при $t=200$ град. и энергии активации в интервале температур (200—400 град) от состава для образцов, прессованных из измельченных монокристаллов твердых растворов бромистый калий — хлористый калий.



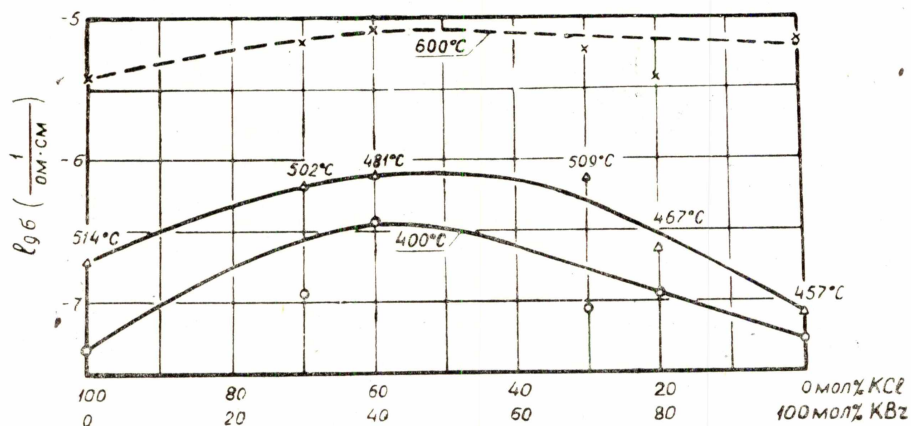
Фиг. 7. Зависимость логарифма электропроводности от температуры для образцов, изготовленных прессованием из смеси системы хлористый калий — бромистый калий.



Фиг. 8. Зависимость логарифма электропроводности в точке излома и энергии активации в интервале температур (200—400 град.) от состава для образцов, изготовленных из смеси порошков хлористый калий — бромистый калий.

ионной электропроводности. Также приводится величина электропроводности при различных значениях температуры, при которых наблюдается излом в температурной зависимости логарифма электропроводности при переходе от низкотемпературной к высокотемпературной области для каждого исследуемого состава образцов.

Во всех случаях, приведенных на фиг. 9, наблюдается максимум электропроводности прессованных образцов при почти равном количестве обеих компонент. В области более высоких температур зависимость



Фиг. 9. Зависимость логарифма электропроводности от состава для образцов, прессованных из смеси порошков хлористый калий — бромистый калий.

x — после точки излома $t = 600$ град., o — до точки излома $t = 400$ град., Δ — в точке излома.

электропроводности от состава прессованных образцов выражена слабее, что может быть объяснено, как уже указывалось ранее, влиянием старения образцов при высоких температурах на их собственную электропроводность.

Температурная зависимость электропроводности прессованных образцов, изготовленных из измельченных монокристаллов твердых растворов и из порошков, представляющих собой механическую смесь хлористого калия и бромистого калия, подчиняется тем же законам, что и электропроводность монокристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей.

Одинаковые закономерности температурного хода электропроводности твердых растворов и образцов, изготовленных из механических смесей порошков щелочно-галогидных солей, объясняются, вероятно, тем, что твердые растворы при нагревании распадаются. В механических смесях при нагревании происходит диффузия и перенос вещества током, сопровождающийся образованием в какой-то степени твердых растворов.

Зависимость электропроводности от состава, наблюдаемая для монокристаллов твердых растворов, сохраняется и для образцов, изготовленных путем прессования из порошков раздробленных монокристаллов и механической смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А. и Завадовская Е. К. ДАН СССР, XXXI, 3, 375, 1951.
2. Воробьев А. А., Завадовская Е. К. и Трубицын А. М. ДАН, СССР, 100, 6, 1065, 1955.
3. Зейтц. В. УФН 18, в. 4, 542, 1937.

4. Иоффе А. Ф. Сборник, посвященный 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, ч. 1, стр. 305, Изд. АН СССР, 1937.
 5. W. Lehfeldt Zs. f. Phys. 85, 11—12, 1933.
 6. Жемчужный С. и Ромбах Ф. Известия С.-П. политехнического института, т. XII, отдел техники, естествознания и математики, в. 1, 349, 1909.
 7. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Собрание избранных работ И. С. Курнакова, т. 1, 186, ОНТИ, 1938.
-

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
3	11 стр.	10^{16}	10^{-6}
9	9 св.	$5 \cdot 10^{-9}$ сек	$5 \cdot 10^{-9}$ сек
11	1 св.	$2 \div 3 \cdot 10_8$ — сек	$2 \div 3 \cdot 10^{-8}$ сек
29	6 стр.	10^{-6} см/сек	10^6 см/сек
29	2 стр.	большой	большин
30	3 св.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
32	6 стр.	спаянности	спайности
33	17 св.	10^{-} сек	10^{-8} сек
34	3 св.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
34	4,5 св.	$10^{-4} - 10^{-}$ сек	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек
34	19 св.	10^{-8} и 10^{-6} см/сек	10^{-8} сек и 10^6 см/сек
56	форм. 9	В конце фигурной скобки следует — 1.	
65	3 стр.	формулу	форму
91	5 св.	$= 1350$ ом и $R_T = 30$ ком	$R_T = 1350$ ом $R_T = 30$ ком
107	6 св.	$\tau = 10^{-}$ сек	$\tau = 10^{-6}$ сек
109	16 стр.	образцов	микротвердости образцов
111	4 стр.	E	$E_{пр}$
112	фиг. 9, 5 св.	поле однородное	поле неоднородное
116	12 стр.	Винчелла	Винчелл
123	7 св.	спаянность	спайность
128	32 св.	40 мол %	90 мол %
170	1 стр.	ангенса	тангенса
217	15 стр.	При введении примесей типа внедрения	При введении примесей в твердые растворы типа внедрения
218	24 св.	Измерялась зависимость	Определялась зависимость
219	8 св.	хлористый рубидий	бромистый калий
219	22 стр.	хранения из монокристаллов	хранения монокристаллов
220	фиг. 2	В точке начала координат слева по оси $\lg \tau$ следует поставить — 12	
228	4 св.	ыражение	выражение
228	5 св.	огда	тогда
228	6 св.	арфора	фарфора
228	7 св.	каркасном	в каркасном
228	8 св.	етальной	детальной
228	16 св.	гатушек	катушек
228	форм. 3	C_g	C_g
242	2 стр.	Из фиг. 1	Из диаграммы плавкости
244	11—12 стр.	рентгенограммы смещены	рентгенограммы сплава смещены
251	24 св.	с ионизованном	с ионизированным
301	7 стр.	монизирующих	ионизирующих
302	18 стр.	-процентного	50-процентного
306	9 стр.	95% монокристалла	95% плотности монокристалла
325	24 стр.	группы	II группы
332	6 стр.	$10^7 - 10^8$ ом/сек	$10^7 - 10^8$ см/сек
343	1 стр.	„438—1“	„ИЗВ—1“
394	8 стр.	Co	Co