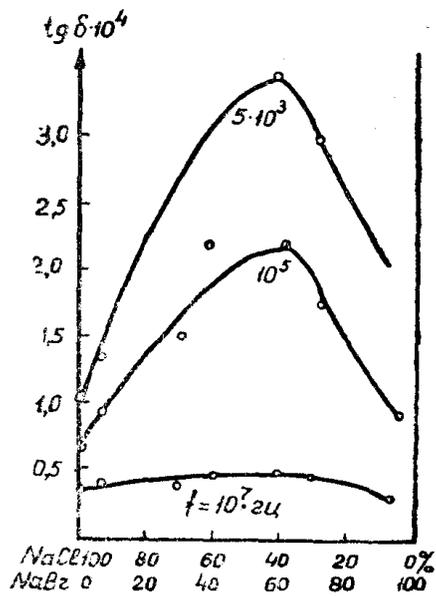
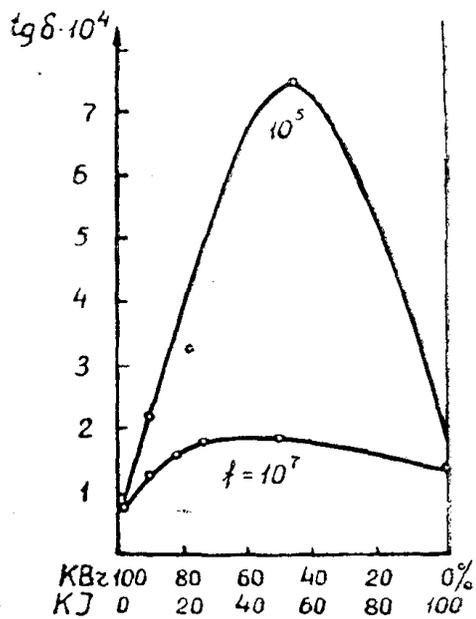


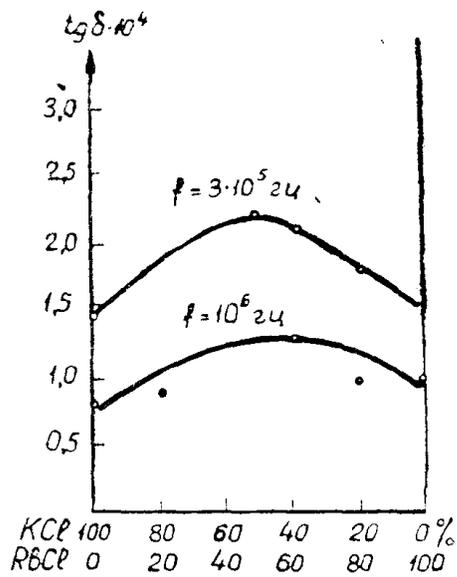
a



b



c



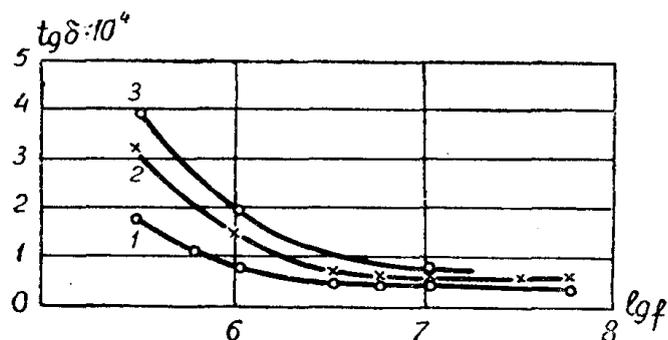
d

Фиг. 1. Зависимость угла потерь в твердых растворах от их состава

была определена постоянная кристаллической решетки исследованных кристаллов.

Измерения угла потерь проводили резонансным методом изменения сопротивления в области частот $3 \cdot 10^5$ — 10^7 гц; при более высоких частотах использовали вариант этого метода, усовершенствованный К. А. Водопьяновым и В. Ф. Ивлевым [8].

Измерение угла потерь в исследуемых смешанных кристаллах проведено при комнатной температуре с ртутными электродами. На фиг. 1 приведены вместе с ранее исследованной системой КJ — КВг [1] полученные зависимости угла потерь от состава исследуемых твердых растворов при различных частотах приложенного к диэлектрику электрического поля. Зависимости угла потерь в твердых растворах от их состава аналогичны для всех исследованных систем: NaCl — NaBr, KCl — KBr, KCl — RbCl и исследованной ранее системы КJ — КВг. В зависимости от состава твердого раствора угол потерь меняется по кривой с максимумом в области примерно равных концентраций обеих компонент. Величина максимума в зависимости угла потерь от состава наибольшая в области низких частот ($3 \cdot 10^5$ гц) и уменьшается по мере увеличения частоты. Характерно, что в области высоких частот, начиная с частоты порядка $3 \cdot 10^6$ гц, не наблюдаем дальнейшего уменьшения величины угла потерь в кристаллах при увеличении частоты: кривые, характеризующие изменение угла потерь в зависимости от состава твердых растворов, при частоте приложенного электрического поля 10^7 и $3 \cdot 10^6$ гц совпадают. Дальнейшее увеличение частоты тоже не приводит к заметному изменению угла потерь в твердых растворах (фиг. 2).



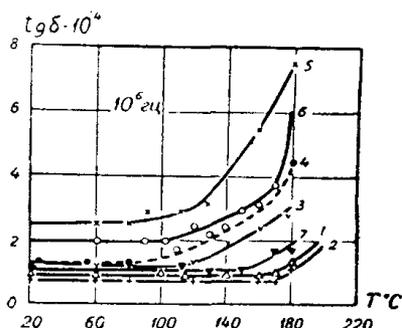
Фиг. 2. Частотные зависимости угла потерь в простом монокристалле KCl (1) и в твердых растворах 40 мол% KCl — 60 мол% KBr (2) и 50 мол% KCl — 50 мол% KBr (3).

Одновременно с измерением угла потерь в твердых растворах проводилось измерение и диэлектрической проницаемости их. Диэлектрическая проницаемость для всех исследованных кристаллов почти не изменяется с изменением частоты приложенного электрического поля. При изменении состава твердых растворов наблюдается очень незначительное изменение диэлектрической проницаемости. На фиг. 1 приведено для системы KCl — KBr одновременно с углом потерь изменение в зависимости от состава твердых растворов их диэлектрической проницаемости (при частоте 10^7 гц). Как видно из фигуры, значения диэлектрической проницаемости кристаллов с примерно равной концентрацией обеих компонент несколько больше, чем значения диэлектрической проницаемости исходных компонент. Для других кристаллов значения ϵ примерно равны или несколько больше значений диэлектрической проницаемости простых кристаллов.

Для выяснения механизма потерь в кристаллах твердых растворов были проведены измерения угла потерь в них при различных частотах в зависимости от температуры.

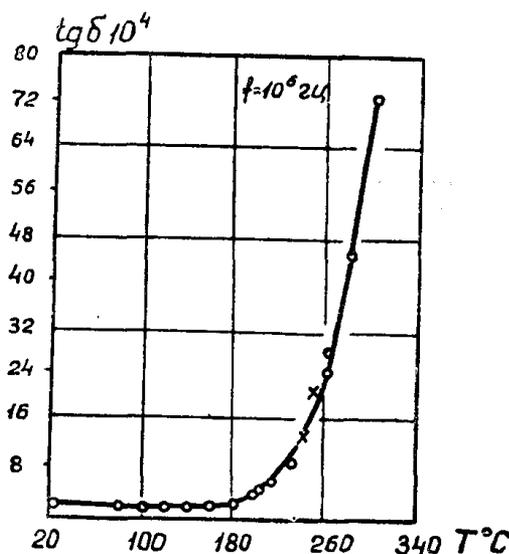
При исследованиях температурных зависимостей угла потерь использовали в качестве электродов сплав Вуда, который плавится при температурах порядка 70°C , обеспечивая хороший контакт электродов с образцом. Температуру измеряли с помощью термопары, помещенной в специальное углубление в электроде, расположенное вблизи от исследуемого образца. Для измерения угла потерь в интервале температур $20\div 240^{\circ}\text{C}$ образец помещали в кварцевый стакан с подогревом, который не вызывал нарушения симметрии установки. При измерениях в интервале температур $20\div 300^{\circ}\text{C}$ использовали тигельную печь.

На фиг. 3 приводим температурные зависимости угла потерь в смешанных кристаллах системы $\text{NaCl}-\text{NaBr}$ при частоте 10^6 гц. На фиг. 4 показано изменение угла потерь с температурой в кристалле 40 мол% $\text{KCl}-60$ мол% KBr в более широком интервале температур ($20\div 300^{\circ}\text{C}$).



Фиг. 3. Температурные зависимости угла потерь в твердых растворах системы $\text{NaCl}-\text{NaBr}$:

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



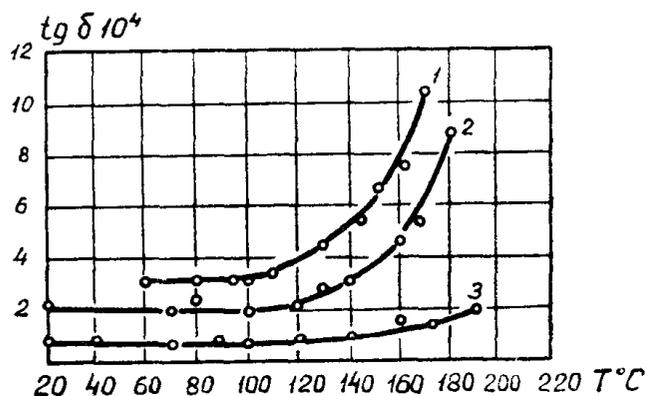
Фиг. 4. Температурная зависимость угла потерь в смешанном кристалле 40 мол% $\text{KCl}-60$ мол% KBr .

Температурные зависимости угла потерь в других смешанных кристаллах (системы $\text{KCl}-\text{KBr}$ и $\text{KCl}-\text{RbCl}$) аналогичны этим, а поэтому они не приводятся здесь. Как видим из фиг. 3—4, изменения угла потерь во всех смешанных кристаллах в зависимости от температуры аналогичны: в некотором интервале температур угол потерь мало изменяется с температурой, затем начинается резкий рост угла потерь по мере дальнейшего повышения температуры. Температура, выше которой наблюдается заметное возрастание угла потерь, зависит от состава твердого раствора: чем ближе состав исследуемого кристалла к составу с примерно равной концентрацией компонент, чем больше концентрация второй компоненты в твердом растворе, тем при более низкой температуре наблюдается резкое возрастание угла потерь.

Измерение температурных зависимостей угла потерь в твердых растворах при различных частотах, показало, что температура, выше которой наблюдается большое возрастание угла потерь, зависит и от частоты. На фиг. 5 приведены температурные зависимости угла потерь в кристалле 50 мол% $\text{KCl}-50$ мол% KBr , полученные при частотах $3 \cdot 10^5$, 10^6 и 10^7 гц. По мере повышения частоты внешнего электрического поля наблю-

дается увеличение температуры, соответствующей началу заметного возрастания угла потерь в этом кристалле.

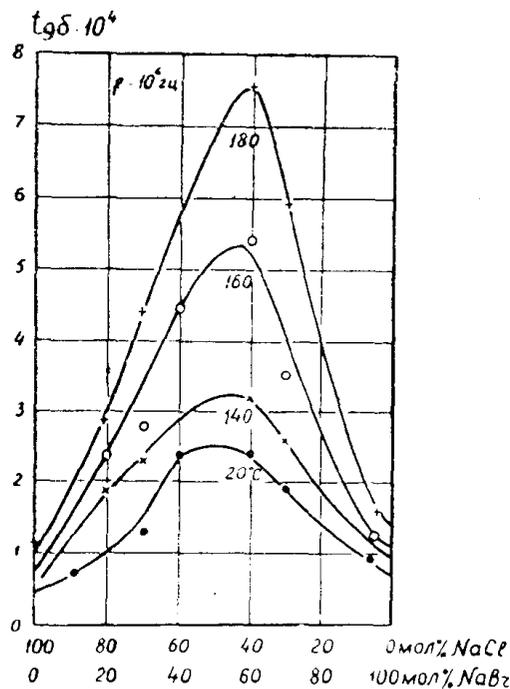
Как видно из фиг. 3, в одном и том же интервале температур угол потерь в кристаллах твердых растворов изменяется гораздо значительно



Фиг. 5. Температурные зависимости угла потерь в кристалле 50 мол% КСl—50 мол% КВг на разных частотах

1. $f = 3 \cdot 10^5$ гц, 2. $f = 10^6$ гц, 3. $f = 10^7$ гц.

нее, чем угол потерь в простых кристаллах исходных компонент. На фиг. 6 показано изменение угла потерь в твердых растворах системы NaCl—NaBr в зависимости от состава при различных температурах на частоте 10^6 гц. Максимальные значения угла потерь, соответствующие



Фиг. 6. Зависимости угла потерь в твердых растворах системы NaCl—NaBr от их состава, полученные при различных температурах на частоте 10^6 гц.

углам потерь в кристаллах с большим содержанием второй компоненты, очень сильно увеличиваются при повышении температуры. Как видно из фиг. 6, угол потерь в кристалле 40 мол% NaCl—60 мол% NaBr при температуре 20°C превосходил угол потерь в NaCl только в 2,5 раза, а при температуре 180°C он примерно в 8 раз больше угла потерь в NaCl при этой же температуре. Подобные закономерности имеют место и для кристаллов других исследованных систем (КСl—КВг и КСl—RbCl). Полученные температурные и частотные зависимости угла потерь в рассматриваемых кристаллах твердых растворов не являются характерными ни для омических, ни для релаксационных потерь. Для выяснения роли проводимости в процессе потерь энергии в рассматриваемых кристаллах провели измерение электропроводности в них при нескольких температурах. По полученным значениям проводимости кристаллов рассчитывали угол потерь, обусловленный проводимостью. Результаты

измерения угла потерь и проводимости приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, в области невысоких температур $100 - 150^\circ\text{C}$.

угол потерь, непосредственно измеренный, значительно больше угла потерь, рассчитанного по проводимости, а при температурах 160 — 200°C оба значения одного порядка. Отсюда можно сделать вывод, что при высоких температурах, в той области температур, где наблюдается заметное возрастание угла потерь с температурой, потери в основном опреде-

Таблица 1

Название кристалла	50% KCl—50% KBr		70% KCl—30% KBr		
	$f = 3 \cdot 10^5$ гц		Т°С	$f = 10^6$ гц	
	tg δ измер.	tg δ вычисл. по ρ_V		tg δ измер.	tg δ вычисл. по ρ_V
125°C	$4 \cdot 10^{-4}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	110°	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
155°C	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	120°	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
170°C	$11 \cdot 10^{-4}$	—	160°	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
195°C	—	$3 \cdot 10^{-4}$	180°	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
			200°	$18,9 \cdot 10^{-4}$	—
			210°	—	$20 \cdot 10^{-4}$

ляются проводимостью. В той области температур, где угол потерь слабо зависит от температуры и общие потери превышают потери проводимости, преобладающими будут потери другого вида. Подобное же соотношение потерь общих и потерь проводимости наблюдается и для простых кристаллов [2]. Учитывая, что частотные и температурные зависимости угла потерь в твердых растворах и в простых монокристаллах аналогичны, можно предполагать, что и механизмы потерь в них аналогичны. Потери в простых щелочно-галлоидных кристаллах складываются из потерь проводимости и потерь релаксационных, обусловленных перемещением в ограниченных объемах слабо связанных ионов кристаллической решетки [1].

В твердых растворах наблюдаются повышенные по сравнению с простыми монокристаллами потери энергии. Для температурных и частотных зависимостей угла потерь в твердых растворах характерно более значительное возрастание tg δ с уменьшением частоты и увеличением температуры, чем в подобных зависимостях простых кристаллов.

Для некоторых образцов твердых растворов и простых монокристаллов исходных компонент был произведен спектральный анализ. В результате спектрального анализа обнаружено в кристаллах твердых растворов существование только тех примесей, которые обнаружены и у простых кристаллов исходных компонент. Поэтому отклонение температурных и частотных зависимостей угла потерь в твердых растворах по сравнению с аналогичными зависимостями простых кристаллов нельзя объяснять влиянием каких-либо посторонних примесей или загрязнений. Против такого объяснения говорит и тот факт, что изменения угла потерь в зависимости от состава твердого раствора и отклонения частотных и температурных зависимостей от зависимостей простых кристаллов подчиняются определенным закономерностям: чем больше концентрация второй компоненты в составе твердого раствора, тем больше отличается угол потерь в нем по абсолютному значению от угла потерь в кристал-

лах исходных компонент и значительно отличаются температурные и частотные зависимости от подобных зависимостей простых кристаллов.

Все это говорит о том, что различные изменения угла потерь в твердых растворах и в простых кристаллах и значительно отличающиеся величины угла потерь в них надо связывать с особенностями структуры твердых растворов.

Как известно, кристаллическая решетка твердых растворов является более рыхлой, чем решетка простых монокристаллов, отличаясь от кристаллической решетки простых монокристаллов наличием систематических искажений — микродеформаций. Микродеформации возникают в кристаллической решетке твердых растворов в области узла, занятого ионом второй компоненты, в результате того, что узлы кристаллической решетки твердых растворов заняты ионами с различными радиусами. Число таких микродеформаций растет по мере увеличения в твердом растворе концентрации второй компоненты [9 — 10].

Искажения кристаллической решетки облегчают вырывание ионов из положений равновесия вследствие уменьшения энергии разрыхления кристаллической решетки [11].

Это вызывает увеличение числа ионов, принимающих участие в проводимости, и увеличение числа слабо связанных ионов, движение которых происходит в ограниченных объемах кристаллической решетки. Поэтому в твердых растворах наблюдаются повышенные потери энергии. Так как число искажений в кристаллической решетке твердых растворов растет с увеличением концентрации второй компоненты, что сопровождается увеличением числа слабо связанных и свободных ионов, то понятны все закономерности в отклонениях зависимостей угла потерь в твердых растворах от аналогичных зависимостей простых кристаллов.

Зависимость угла потерь твердых растворов от их состава в соответствии с особенностями строения твердых растворов можно объяснить следующим образом: по мере увеличения концентрации второй компоненты увеличивается число микродеформаций кристаллической решетки, увеличивается число слабо связанных ионов, перемещение которых под действием электрического поля обуславливает релаксационные потери, и увеличивается число ионов, принимающих участие в проводимости, обуславливающих омические потери. Поэтому и наблюдаем увеличение угла потерь при увеличении концентрации второй компоненты. Проводимость твердых растворов увеличена, что понятно, так как энергия разрыхления кристаллической решетки с посторонними примесями уменьшена по сравнению с энергией разрыхления кристаллической решетки без примесей. А угол потерь проводимости увеличивается при уменьшении частоты. Этим объясняется увеличение максимума $\text{tg } \delta$ в зависимости от состава твердых растворов по мере увеличения длины волны. С повышенными потерями проводимости в твердых растворах связано и более раннее возрастание угла потерь в твердых растворах в зависимости от температуры. Чем больше концентрация второй компоненты, тем больше искажена кристаллическая решетка, тем больше потери проводимости, больше их доля в общих потерях энергии в кристалле, тем при более низкой температуре потери проводимости становятся преобладающими, и обнаруживаем характерную для омических потерь резкую зависимость угла потерь от температуры.

Интересно отметить, что аналогичные закономерности изменения угла потерь в зависимости от состава и температуры наблюдаются и для твердых растворов материалов керамического типа [12 — 13].

При исследовании щелочно-галлоидных монокристаллов было установлено вполне определенное соответствие в изменении угла потерь и целого ряда физико-химических характеристик этих кристаллов: угол

потерь увеличивается при увеличении расстояния между ионами в кристаллической решетке, при уменьшении энергии решетки, температуры плавления, теплоты образования и т. д. кристаллов [1].

При переходе к твердым растворам наблюдается изменение этих закономерностей. Постоянная кристаллической решетки твердых растворов в зависимости от их состава изменяется примерно линейно (приблизительно выполняется правило аддитивности для изменения параметра кристаллической решетки твердых растворов). Так же изменяется и энергия кристаллической решетки. А температура плавления твердых растворов в зависимости от состава меняется по кривой с минимумом. Для монокристаллов щелочно-галогидных солей наблюдается параллельное изменение температуры плавления и энергии кристаллической решетки. Механические характеристики монокристаллов щелочно-галогидных солей, такие как твердость по Бринелю, давление истечения и микротвердость, увеличиваются по мере уменьшения расстояния между ионами кристаллической решетки [14, 15]. Для твердых растворов нет аналогии в изменении механических характеристик и их постоянной кристаллической решетки: постоянная кристаллической решетки меняется в зависимости от состава примерно линейно, а механические характеристики — по кривой с максимумом [16, 17].

Следовательно, закономерности изменения физико-химических характеристик твердых растворов отличаются от закономерностей изменения этих характеристик простых монокристаллов. Угол потерь в твердых растворах меняется в зависимости от состава по кривой с максимумом. Таким образом, изменение угла потерь в твердых растворах идет параллельно изменению их механических характеристик и противоположно изменению их температуры плавления. Точно так же изменяется угол потерь и в простых монокристаллах. Но в случае твердых растворов нет той связи в изменении угла потерь и постоянной кристаллической решетки, которая наблюдается для простых монокристаллов [1].

Подобное же изменение закономерностей, установленных для монокристаллов, наблюдается и при измерениях электрической прочности твердых растворов щелочно-галогидных кристаллов. В связи с этим существует точка зрения [18], что электрическая прочность в случае твердых растворов определяется не энергией кристаллической решетки, а теплотой, поглощенной при образовании твердого раствора. Для изменения угла потерь в твердых растворах в зависимости от состава также наблюдается аналогия с изменением теплоты, поглощенной при образовании этих твердых растворов: в зависимости от состава твердого раствора теплота Q меняется тоже по кривой с максимумом. Кроме этого, наблюдается даже некоторое количественное соответствие в изменениях $\text{tg} \delta$ и Q . Наибольший максимум угла потерь в зависимости от состава твердых растворов на частоте 10^6 гц наблюдается для системы КВг—КІ, наибольшее количество теплоты поглощается при образовании эквимолекулярного раствора именно этой системы $\left(700 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right)$. Максимальное значение угла

потерь в системе NaCl — NaBr примерно в 3 раза, а в системе KCl — KBr — в 2 раза превосходит угол потерь в исходных компонентах, и теплота при образовании эквимолекулярных твердых растворов этих систем тоже меньше $\left(335 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right)$ и $235 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ для NaCl—NaBr и KCl—

KBr соответственно). Самое небольшое увеличение угла потерь наблюдается для системы KCl—RbCl. Для этой системы наблюдается также наименьшая теплота образования эквимолекулярного твердого раствора [6, 7].

Со временем происходит изменение теплоты, поглощенной при образовании твердого раствора. Распад твердого раствора сопровождается изменением давления истечения [16], электрической прочности [17] и угла потерь [18].

На основании исследования диэлектрических потерь в твердых растворах щелочно-галлоидных кристаллов можно сделать следующие выводы.

1. Механизм потерь в кристаллах твердых растворов аналогичен механизму потерь в простых кристаллах: потери складываются из омических и релаксационных, связанных с перемещением под действием электрического поля свободных и слабо связанных ионов на большие расстояния и в ограниченных объемах.

2. Потери в кристаллах твердых растворов увеличены по сравнению с потерями в простых кристаллах, что связано с особенностями структуры твердых растворов, кристаллическая решетка которых искажена.

3. Закономерности изменения физико-химических характеристик твердых растворов отличаются от закономерностей изменения этих характеристик простых монокристаллов, что также обусловлено особенностями структуры твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А., Водопьянов К. А. К вопросу о диэлектрических потерях в щелочно-галлоидных кристаллах на высокой частоте. ДАН СССР т. 94, стр. 429, 1954.
2. Кривов М. А. Диэлектрические потери в кристаллах щелочно-галлоидных солей на высокой частоте. Труды СФТИ в. 35, стр. 3, 1956.
3. Радищев В. П. Об обменном разложении в отсутствие растворителя. ЖОХ, т. 5, в. 4, стр. 455, 1935.
4. Унжаков Г. М. К вопросу о щелочно-галлоидном обмене. ДАН СССР т. 90, № 1, стр. 65, 1953.
5. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Изоморфизм соединений калия и натрия. Собрание избранных трудов Курнаков т. 1, стр. 186, 1938.
6. Tobolsky Твердые растворы щелочно-галлоидных солей Jhem. Phys. т. 10, № 3, стр. 187, 1942.
7. Finemann, Waller. Теплоты образования и некоторые термодинамические характеристики твердых растворов NaBr—NaCl. J. Amer. Chem. Soc. 70, №12, 1948.
8. Водопьянов К. А. и Ивлев В. Ф. Усовершенствование метода замещения для измерения малых углов потерь. ЖТФ т. 8, в. 17, стр. 1521, 1938.
9. Dugham, Hawkins. Твердые растворы щелочно-галлоидных солей. теоретическое вычисление постоянных кристаллической решетки, теплоты смешения и распределение между твердой и газообразной фазой. J. Chem. Phys. т. 19, № 2, 149, 1951.
10. Wasastjerna. О структуре твердых растворов. Phys. Rev. 55, 986, 1939.
11. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. 1945.
12. Августинник А. И. и Анцелевич Н. С. Электрические свойства твердых растворов в системах двуокись циркония—окись магния и двуокись циркония—окись кальция. ЖФХ, т. 27, в. 7, стр. 973, 1953.
13. Новосильцев Н. С. и Ходаков А. Н. Диэлектрические свойства некоторых твердых растворов, содержащих титанат бария. ЖТФ, т. 26, в. 2, стр. 310, 1956.
14. Боккий Г. Д. Введение в кристаллохимию, глава IX, 1954.
15. Дмитриев С. Д. Анизотропия микротвердости галлоидных соединений одновалентных щелочных металлов «Микротвердость». Труды совещания по микротвердости 21—23 ноября 1950 г. изд. АН СССР стр. 193, 1956.
16. Вржесневский И. Б. О плавкости и давлении истечения соляных и изоморфных смесей Изв. СП(б). Политехнического института т. 15, в. 2, стр. 396, 1911.
17. Кислина А. Н. Связь электрической прочности монокристаллов твердых растворов щелочно-галлоидных солей с некоторыми физико-химическими свойствами Изв. Томск. политехн. ин-та т. 91, стр. 125, 1956.
18. Воробьев А. А., Завадовская Е. К., Трубицын А. И. О соответствии устойчивости химических соединений и электрической прочности. ДАН СССР т. 100 № 6, стр. 1065, 1955.
19. Городецкий А. Ф. Об электрической прочности твердых растворов. Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 71, стр. 21, 1952.
20. Богородицкий П. П. Диэлектрические потери в радиокерамике. Доклады научно-технической конференции по радиокерамике. Ленинград, 1955.