

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ**

П. А. САВИНЦЕВ

(Представлено профессором доктором А. А. Воробьевым)

Многие физические свойства ионных диэлектриков зависят от кристаллической структуры вещества, взаимодействия и расположения частиц, образующих кристаллическую решетку. Показано [1], что электрическая прочность кристаллов зависит от энергии кристаллической решетки и энергии освобождения наиболее слабо связанных электронов. Для электрического пробоя твердых диэлектриков имеют большое значение два энергетических процесса: освобождение электронов и разрушение решетки. Энергия освобождения электронов имеет порядок величины энергии решетки. Энергия электрического поля передается решетке и затрачивается для разделения ее на ионы в канале пробоя. Поэтому имеет смысл искать связь электрической прочности диэлектриков с величинами, характеризующими кристаллическую решетку.

Диэлектрические потери связаны с движением ионов в диэлектриках, с их ионной структурой [1]. Диэлектрические потери увеличиваются с уменьшением энергии связи ионов в решетке. Керамические материалы с малыми диэлектрическими потерями можно получить, используя составы с большей энергией связи между частицами.

Н. П. Богородицкий [2] указывает, что в керамике наибольшего внимания заслуживают ионные релаксационные потери, обусловленные перемещениями ионов под влиянием электрического поля. Потери зависят от структуры материала, характера упаковки ионов в решетке. Это дает основание искать связь диэлектрических потерь с величинами, характеризующими кристаллическую решетку.

Б. М. Ровинский [3] указывает на зависимость механических свойств кристаллов от их атомной структуры.

Н. Н. Сирота [4], обсуждая вопрос о связи между энергией взаимодействия компонент и упругими константами твердых растворов и химических соединений, приходит к выводу, что с возрастанием энергии взаимодействия модуль упругости твердых растворов и химических соединений будет отклоняться от аддитивной величины в сторону возрастания, и, наоборот, при уменьшении энергии взаимодействия между компонентами следует ожидать отклонения значения модуля Юнга от аддитивного значения в сторону уменьшения.

Изменение электрического сопротивления и температурного коэффициента сопротивления кристаллов при введении в них примесей

объясняется [4] изменением взаимодействия между частицами, образующими кристаллическую решетку.

С увеличением энергии взаимодействия между атомами возрастают теплота сублимации, характеристическая частота колебания. Грюнайзен [4] установил связь характеристической температуры с коэффициентом линейного расширения и изменением последнего с температурой. При изменении удельного объема кристалла изменяется его внутренняя энергия [4].

Линдемани [5] нашел соотношение между температурой плавления  $T_s$ , характеристической температурой  $\Theta$ , молекулярным объемом  $v$  и атомным весом кристалла  $A$  в виде:

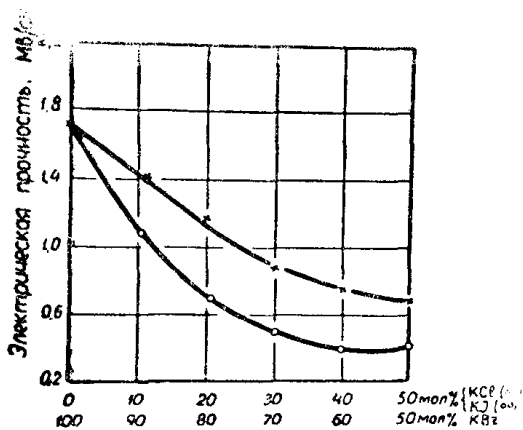
$$\Theta = \frac{137}{v^3} \sqrt{\frac{T_s}{A}}$$

Величиной, пропорциональной энергии кристаллической решетки [6] и характеризующей межатомные взаимодействия, является молекулярная концентрация  $\alpha = \frac{D}{M} 10^3$ , где  $D$  — плотность кристалла,

а  $M$  — молекулярный вес вещества.  $\alpha$  измеряется в  $см^{-3}$  моль.

Показана [6] связь молекулярной концентрации с некоторыми электрическими и механическими свойствами кристаллов. Выясним наличие связи  $\alpha$  со свойствами твердых растворов. В этом случае молекулярный вес  $M = P_1 M_1 + P_2 M_2$ , где  $P_1$  и  $P_2$  — молекулярные проценты компонент сплава, а  $M_1$  и  $M_2$  — молекулярные веса веществ, входящих в состав твердого раствора.

Сопоставление электрической прочности  $E_{np}$  некоторых щелочно-галогенидных кристаллов, содержащих примеси, с величиной  $\alpha$  показано в табл. 1, из которой следует увеличение  $E_{np}$  при увеличении молекулярной концентрации  $\alpha$ . Значения электрической прочности взяты из работ [7, 8, 9].



Фиг. 1

Изменения электрической прочности твердых растворов КСl в КВг и КJ в КВг в зависимости от состава показывается на фиг. 1, из которой видно, что примесь КJ более значительно снижает электрическую прочность кристалла КВг, чем примесь КСl. При этом, необходимо обратить внимание на то, что  $\alpha$  сплавов КСl в КВг выше, чем  $\alpha$  сплавов КJ в КВг, если делать сопоставление при одинаковых количествах примеси. Отсюда следует, что сплавы с большим значением  $\alpha$  обладают большей электрической прочностью.

В таблице 2 сопоставлены значения тангенса угла диэлектрических потерь [10, 11] кристаллов при частоте  $10^6$  гц и комнатной температуре с молекулярной концентрацией  $\alpha$ . Из табл. 2 видно, что диэлектрические потери увеличиваются с уменьшением  $\alpha$ . Изменение тангенса угла диэлектрических потерь твердых растворов КСl в КВг

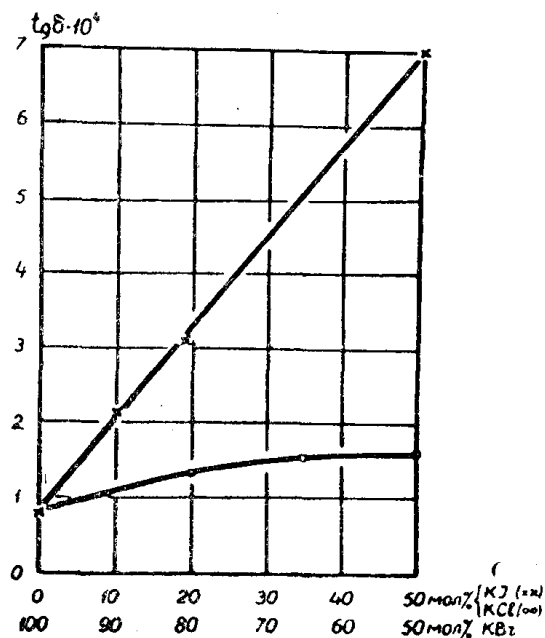
и КJ в КBr в зависимости от состава показывается на фиг. 2, из которой следует, что диэлектрические потери кристалла КBr значительно увеличивает примесь КJ, чем примесь КCl. Мы уже говорили, что  $\alpha$  сплавов КCl в КBr выше  $\alpha$  сплавов КJ в КBr при одинаковых процентах примеси (КCl или КJ). Таким образом, сплавы с большим значением  $\alpha$  обладают меньшими диэлектрическими потерями.

Таблица 1

Сопоставление электрической прочности  $E_{пр}$  щелочно-галогидных кристаллов, содержащих примеси с молекулярной концентрацией

Кристаллы	Примеси	% мол примеси	$\alpha$ см <sup>-3</sup> мол	$E_{пр}$ Мв/см
КBr	КCl	20	23,5	1,0
	КJ	20	21,1	0,65
КJ	КCl	10	19,5	0,96
	NaJ	10	19,3	0,88
	КBr	10	19,1	0,75
NaCl	NaBr	10	36,5	1,3
	КCl	10	35,7	1,1
КCl	NaCl	10	27,0	1,2
	КBr	10	25,0	1,1
	КJ	10	24,5	0,85

Сопоставление диэлектрического коэффициента (при частоте  $10^6$  гц) твердых растворов MgO в ZrO<sub>2</sub> и CaO в ZrO<sub>2</sub> [10] с молекулярной концентрацией показано в табл. 3, из которой следует, что в кристаллах с примесями диэлектрический коэффициент возрастает при увеличении  $\alpha$ .



Фиг. 2

Сопоставление постоянной кристаллической решетки  $a_0$  [8] твердых растворов с величиной  $\alpha$  выполнено в табл. 4, из которой видно, что  $a_0$  убывает с возрастанием  $\alpha$ .

Таблица 2

Сопоставление тангенса угла диэлектрических потерь ионных кристаллов при частоте  $10^6$  гц и комнатной температуре с молекулярной концентрацией

Кристаллы	Примеси	% примеси	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	$\alpha \text{ см}^{-3} \text{ моль}$
ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	10	4	53,9
	SiO <sub>2</sub>	10	35	51,0
TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	10	4	53,5
	SiO <sub>2</sub>	10	20	50,4
ZrO <sub>2</sub>	MgO	10	25	57,0
	CaO	10	50	55,0
TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	0,20	53,78
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	0,24	53,72
KBr	KCl	20	1,3	23,5
	KJ	20	3,1	21,9

Таблица 3

Сопоставление диэлектрического коэффициента  $\epsilon$  твердых растворов с молекулярной концентрацией

Кристалл	Примесь	% примеси	$\alpha \text{ см}^{-3} \text{ моль}$	$\epsilon$
ZrO <sub>2</sub>	MgO	10	57	24
ZrO <sub>2</sub>	CaO	10	55	22—23

Таблица 4

Сопоставление постоянной кристаллической решетки сплавов с молекулярной концентрацией

Кристалл	Примесь	% примеси	$a_0$	$\alpha \text{ см}^{-3} \text{ моль}$
KCl	KBr	10	6,3	25,0
	KJ	10	6,5	24,5
KBr	KCl	30	6,4	23,2
	NaBr	30	6,1	23,7
NaBr	NaCl	20	5,9	31,9
	KBr	20	6,0	28,4
ZrO <sub>2</sub>	MgO	10	4,9	57
	CaO	10	5,1	55

В некоторых случаях для оценки свойств сплавов можно пользоваться величиной  $\alpha_1 + \alpha_2$ , где  $\alpha_1$  — молекулярная концентрация основного компонента и  $\alpha_2$  — молекулярная концентрация вещества, являющегося примесью. Величиною  $\alpha_1 + \alpha_2$  удобно пользоваться тогда, когда в данный кристалл вводятся поочередно примеси в равных количествах.

вах или когда нужно сравнить ход кривых, указывающих изменение свойств кристаллов, вызванное различными примесями.

В табл. 5 сопоставлены  $\alpha_1 + \alpha_2$  с величиной  $\Delta \rho / C$ , характеризующей изменение электрического сопротивления золота, серебра и меди, вызванное одним атомным процентом примеси. В табл. 5 примеси объединены в группы в зависимости от типа кристаллической решетки. Кроме того, различаются случаи, когда  $\alpha_1 > \alpha_2$  и когда  $\alpha_1 < \alpha_2$ . Зна-

чения  $\Delta \rho / C$ , выраженные в  $\frac{\text{ом. см. } 10^{-6}}{\text{ат \%}}$ , взяты из [12, 13].

Из табл. 5 видно, что для всех примесей, кроме примесей с простой кубической решеткой, наблюдается увеличение  $\Delta \rho / C$  с увеличением  $\alpha_1 + \alpha_2$ .

В табл. 6 показано сопоставление коэффициента линейного расширения в сплавах меди и золота с величиной  $\alpha_1 + \alpha_2$ . Значения  $b$  взяты из [14, 15]. Из табл. 6 видно, что при увеличении  $\alpha_1 + \alpha_2$  коэффициент  $b$  уменьшается.

Таблица 5

Сопоставление изменения электрического сопротивления при введении одного атомного процента примеси  $\Delta \rho / C$  с величиной  $\alpha_1 + \alpha_2$

Примеси	Тип решетки примеси	$\Delta \rho / C$ А и	$\alpha_1 + \alpha_2$ см <sup>-3</sup> · мол		$\Delta \rho / C$ Ag	$\alpha_1 + \alpha_2$ см <sup>-3</sup> · мол		$\Delta \rho / C$ Cu	$\alpha_1 + \alpha_2$ см <sup>-3</sup> · мол $\alpha_1 > \alpha_2$
			$\alpha_1 > \alpha_2$	$\alpha_1 < \alpha_2$		$\alpha_1 > \alpha_2$	$\alpha_1 < \alpha_2$		
Ag	Куб. гранцентрированный	0,38	—	196	—	—	—	—	—
Au		—	—	—	0,38	—	196	0,55	238
Pd		0,41	—	206	0,44	—	304	0,89	248
Cu		0,48	—	238	0,68	—	336	—	—
Ni		1,00	—	247	—	—	—	—	—
Pt		—	—	—	—	—	—	2,15	250
Ir		—	—	—	—	—	—	5,1	256
Mn	Простая куб.	2,41	—	232	—	—	—	2,83	278
Rh		4,2	—	215	—	—	—	4,40	257
Sn	Тип алмаза	3,63	159	—	4,32	159	—	2,86	201
Ge		5,2	163	—	5,5	163	—	3,75	215
Cd	Гексагональная	0,64	175	—	0,38	175	—	0,21	217
Ti		14,4	192	—	—	—	—	—	—
Zn		0,96	—	203	0,62	203	—	0,30	245
Co		6,1	—	296	—	—	—	—	—
Te		—	—	—	2,2	222	—	—	—
Sb	Тип мышьяка	—	—	—	7,26	153	—	5,45	195
As		—	—	—	8,46	160	—	6,8	202

Таблица 6

Сопоставление коэффициента линейного расширения  $b$  сплавов меди и золота с величиною  $\alpha_1 + \alpha_2$

	Примеси (3%) к меди			Примеси (10%) к золоту	
	Sb	Si	Zn	Ag	Cu
$b \cdot 10^6$ град <sup>-1</sup>	18,0	17,9	17,7	14,5	14,2
$\alpha_1 + \alpha_2$ см <sup>-3</sup> моль	195	201	245	196	203

Таблица 7

Сопоставление твердости по Бринелю сплавов меди и золота с величиною  $\alpha_1 + \alpha_2$

Кристалл	Примесь	% примеси	Hв твердость	$\alpha_1 + \alpha_2$ см <sup>-3</sup> моль
Cu	Ni	10	62	289
	Au	10	45	238
	Sn	10	40	201
Au	Cu	10	70	238
	Ag	10	25	196

В табл. 7 показано сопоставление твердости [16] по Бринелю сплавов меди и золота с величиною  $\alpha_1 + \alpha_2$ . Из таблицы 7 следует увеличение твердости по Бринелю с увеличением молекулярной концентрации.

Изменение свойств кристаллов при введении в них примесей объясняется искажением кристаллической решетки. Целесообразно сопоставить величину искажения с молекулярной концентрацией сплавов. Из табл. 8 следует, что статические искажения кристаллической решетки твердых растворов никеля [17] уменьшаются с увеличением молекулярной концентрации  $\alpha_1 + \alpha_2$ .

Таблица 8

Сопоставление статических искажений кристаллической решетки твердых растворов никеля с молекулярной концентрацией

Компоненты твердого раствора		% второй компоненты	Величина статических искажений $\sqrt{U_{ст}^2} \text{ \AA}$	Молекулярная концентрация, см <sup>-3</sup> моль
I	II			
Ni	Cr	10	0,053	282
Ni	Al	10	0,057	249
Ni	Ti	10	0,090	243

Таким образом, молекулярная концентрация  $\alpha$  может рассматриваться как величина, характеризующая многие электрические, тепловые, механические и др. свойства сплавов. С увеличением молекулярной концентрации увеличивается электрическая прочность кристаллов, уменьшаются электрические потери, уменьшается коэффициент линейного расширения кристаллов, возрастает твердость по Бринелю.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А. О свойствах ионных диэлектриков. Изв. Томск. политехн. ин-та, **91**, 173, 1956.
2. Богородицкий Н. П. Диэлектрические потери в радиокерамике. Доклады научно-технического совещания по радиокерамике. Ленинградский электротехнический институт В. И. Ульянова (Ленина), 1955.
3. Ровинский Б. М. О зависимости механических свойств твердых тел от атомного взаимодействия в решетке. Изв. АН СССР ОТН №9, 55, 1955.
4. Сирота Н. Н. О физических свойствах твердых растворов и соединений в связи с энергией взаимодействия компонент. Изв. сектора физ. хим. анализа, **21**, 90, 1952.
5. Линдемманн Ф. А. О вычислении собственной частоты колебаний молекул Phys. z. **11**, 609, 1910
6. Савинцев П. А. К вопросу о связи электрической прочности кристаллов с их поверхностной энергией. Известия ТПИ, **91**, 199, 1956.
7. Трубицын А. М. Электрическая прочность монокристаллов твердых растворов щелочно-галлоидных солей с замещенным галлоидом. Изв. Томск. политехн. ин-та, **91**, 119, 1956.
8. Кислина А. Н. Связь электрической прочности монокристаллов твердых растворов щелочно-галлоидных солей с некоторыми физико-химическими свойствами. Изв. Томск. политехн. ин-та, **91**, 125, 1956.
9. Иванкина М. С. и Городецкий А. Ф. Электрическая прочность твердых растворов системы. Изв. Томск. политехн. ин-та, **91**, 159, 1956.
10. Августиник А. И. и Анцелевич Н. С. Электрические свойства твердых растворов в системах двуокись циркония — окись магния и двуокись циркония — окись кальция. ЖФХ, **27**, в. 7, 973, 1953.
11. Водопьянов К. А. и Галибина Г. И. Диэлектрические потери в кристаллах на высокой частоте. Изв. Томск. политехн. ин-та, **91**, 269, 1956.
12. Johanson C. H. и Linde J. O. Структура решетки и электропроводность смешанных кристаллов Zs. f. Metallkunde **17**, 213, 1925.
13. Сборник физических констант под ред. Я. Г. Дорфмана и С. Э. Фриша. ОНТИ, 1937.
14. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. **2**, 1929.
15. Энциклопедия металлофизики под ред. Г. Мазинга **1**, 1937. ОНТИ.
16. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела. т. **2**, Томск, изд. „Красное Знамя“, 1941.
17. Курдюмов Г. В. и Травина Н. Т. Рентгенографическое исследование межатомного взаимодействия в твердых растворах на основе никеля. ДАН СССР, **99**, № 1, 77, 1954.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
3	11 стр.	$10^{16}$	$10^{-6}$
9	9 стр.	$5 \cdot 10^{-9}$ сек	$5 \cdot 10^{-9}$ сек
11	1 стр.	$2 \div 3 \cdot 10_8$ — 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 стр.	$10^{-6}$ сек	$10^{-6}$ сек
32	6 стр.	спаянности	спайности
33	17 стр.	$10^{-8}$ сек	$10^{-8}$ сек
34	3 стр.	$10^{-6}$ сек	$10^{-6}$ сек
34	4,5 стр.	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек
34	19 стр.	$10^{-8}$ 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 стр.	$1350$ ом и $R_T = 30$ ком	$R_T = 1350$ ом $R_T = 30$ ком
107	6 стр.	$\tau = 10^{-6}$ сек	$\tau = 10^{-6}$ сек
109	16 стр.	образцов	микротвердости образцов
111	4 стр.	E	$E_{пр}$
112	рис. 9, 5 стр.	поле однородное	поле неоднородное
116	12 стр.	Винчелла	Винчелл
123	7 стр.	спаянность	спайность
128	32 стр.	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 стр.	Измерялась зависимость	Определялась зависимость
219	8 стр.	хлористый рубидий	бромистый калий
219	22 стр.	хранения из монокристаллов	хранения монокристаллов
220	фиг. 2	В точке начала координат слева по оси lg z следует поставить — 12	
228	1 стр.	выражение	выражение
228	5 стр.	огла	тогда
228	6 стр.	арфора	фарфора
228	7 стр.	каркасном	в каркасном
228	8 стр.	етальной	детальной
228	16 стр.	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 стр.	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