

В. П. Петросян

Электрические свойства фосфатных стекол

В то время как исследованию электрических свойств силикатных и борных стекол посвящено много работ, электрические свойства фосфатных стекол остаются мало изученными.

Основным стеклообразующим окислом в фосфатных стеклах является фосфорный ангидрид. В стекле атом фосфора, также как и атом кремния в силикатных стеклах, тетраэдрически окружен атомами кислорода, расположенными в вершинах тетраэдра. Связь между двумя смежными тетраэдрами осуществляется их общей вершиной, причем атом кислорода, находящийся в этой вершине, связывается с двумя атомами фосфора. Ввиду пятивалентности фосфора один из атомов кислорода связывается с ним двойной связью [1], поэтому один из углов кислородного тетраэдра оказывается свободным. Следовательно, структурная сетка чистого фосфатного стекла сильно деполимеризована. Этим, по-видимому, объясняется низкая температура размягчения фосфатных стекол и их слабая химическая устойчивость.

На основании изучения плотности, показателя преломления, дисперсии, молекулярной поляризации и молекулярного объема фосфатных стекол, содержащих ионы двухвалентных металлов, Кордес [2] пришел к выводу, что некоторые двухвалентные ионы (Be^{++} , Mg^{++} , Zn^{++}) могут входить в структурную сетку стекла. К этому же выводу приходит Стенворт [3].

Известно, что окись алюминия не образует стекла, но вместе с другими стеклообразующими окислами способна входить в структурную сетку стекла. При этом алюминий входит в тетраэдрическую координацию с кислородом. В фосфатных стеклах он вызывает образование структуры, подобной структуре стеклообразного кремнезема [4]. Даже малое прибавление глинозема укрепляет структурную сетку фосфатного стекла. Алюмофосфатные стекла мало гигроскопичны и устойчивы по отношению к действию воды и кислот [5]. Температура варки и отжига алюмофосфатных стекол выше температуры варки и отжига двухкомпонентных фосфатных стекол. Исследования в области сантиметровых волн показали, что наличие глинозема в фосфатном стекле уменьшает диэлектрические потери в них [6].

Особенности структуры фосфатных стекол отражаются на их электрических свойствах. Нейвис и Грин [6], при исследовании диэлектрических потерь в фосфатных стеклах при сверхвысоких частотах обнаружили, что несмотря на отсутствие щелочных ионов в стекле, потери в них больше, чем в силикатных и борных стеклах. Сте-

велс [7] указывает, что, если в силикатных стеклах максимум диэлектрических потерь в области сверхвысоких частот наблюдается при частоте 10^{12} сек.⁻¹, то в фосфатных стеклах он обнаруживается при меньших частотах. Диэлектрические потери в области сантиметровых длин волны вызываются резонансным колебанием ионов—модификаторов в электрическом поле [7].

Смещение максимума диэлектрических потерь в фосфатных стеклах к меньшим значениям частоты по сравнению с положением максимума диэлектрических потерь в силикатных стеклах в указанной области частот объясняется ослаблением связи иона-модификатора с общим структурным каркасом фосфатного стекла.

Как показали Волджер и Стевелс [8], на кривой температурной зависимости угла диэлектрических потерь в стекле состава 30 мол % PbO и 70 мол % P₂O₅, в области весьма низких температур при частоте $f = 32$ кгц отсутствует максимум диэлектрических потерь, тогда как в силикатных стеклах, содержащих ионы двухвалентных металлов, этот максимум наблюдается [8, 9].

Диэлектрические потери в области весьма низких температур, по-видимому, объясняются релаксационным движением элементов структурной сетки стекла [10], связанным с деформацией кислородного тетраэдра или группой тетраэдров. Возможно, что в фосфатных стеклах релаксирующим атомам кислорода приходится преодолевать потенциальный барьер малой высоты, сравнимый с энергией теплового движения в области весьма низких температур, и максимум диэлектрических потерь не обнаруживается.

В настоящей работе делается попытка изучения природы процессов в стекле в электрическом поле путем систематического исследования электрических свойств фосфатных и алюмофосфатных стекол.

Экспериментальная часть

Стекла изготовлялись из (NH₄)H₂PO₄, карбонатов различных металлов и гидрата окиси алюминия. Все реактивы были взяты марки „ЧДА“ и „ХЧ“. Фосфатные стекла варились в корундовых тиглях при температуре до 1100°C в течение 3—3½ часов. Алюмофосфатные стекла варились при температуре 1250—1300° в течение четырех часов. Отжиг стекол производился в муфельной печи при температуре от 400 до 550° в зависимости от состава стекла. Отсутствие напряжений в стекле проверялось поляриметром. Образцы для измерений изготовлялись в виде круглых пластин толщиной 1—1,5 мм и диаметром 40—50 мм, электроды наносились на образцы методом вжигания серебряной пасты. Образец зажимался между двумя электродами, находящимися в стеклянной колбе. Перед измерением он прогревался до температуры 150—170° при откачивании воздуха для устранения действия влаги. Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ) и угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) производились с помощью измерителей

емкостей и угла диэлектрических потерь типа МЛЕ-1 и ИП-2. Показатель преломления стекол n определялся методом Обреимова [11], плотность—методом гидростатического взвешивания. Проволока, на которой подвешивался образец, бралась толщиной в 0,08 мм. Тепловое расширение стекол не учитывалось из-за малого интервала температуры, при котором определялась плотность.

1. Двухкомпонентные фосфатные стекла

Составы исследованных двухкомпонентных фосфатных стекол, их показатели преломления n и плотности d при комнатной температуре, диэлектрическая проницаемость ϵ при температуре кипения жидкого азота и частоте 10^8 гц приводятся в таблице 1.

Таблица 1

№ сте-кол	Составы в мол % (по синтезу)				n	d	ϵ при $f = 10^8$ гц
1	50	PbO,	50	P ₂ O ₅	1,743	4,793	15,8
2	50	BaO,	50	P ₂ O ₅	1,593	3,710	8,6
3	50	CaO,	50	P ₂ O ₅	1,543	2,634	7,7
4	50	ZnO,	50	P ₂ O ₅	1,542	2,998	5,9
5	50	MgO,	50	P ₂ O ₅	1,498	2,453	5,4
6	40	PbO,	60	P ₂ O ₅	1,682	4,135	—
7	40	BaO,	60	P ₂ O ₅	1,563	3,308	7,7
8	40	CaO,	60	P ₂ O ₅	1,525	2,590	5,9
9	40	ZnO,	60	P ₂ O ₅	1,522	2,797	—
10	40	MgO,	60	P ₂ O ₅	1,501	2,445	5,1
11	30	CaO,	70	P ₂ O ₅	1,524	2,509	5,4

Из формулы молекулярной рефракции

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_e,$$

где M — молекулярный вес, N — число Авогадро, α_e — поляризуемость электронного смещения „молекулы“, можно получить равенство

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi \frac{\alpha_e}{v}}{1 - \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha_e}{v}}$$

откуда видно, что показатель преломления зависит от поляризуемости электронного смещения единицы объема вещества, т. е. от $\frac{\alpha_e}{v}$. Здесь

v — объем, занимаемый „молекулой“ стекла (слово „молекула“ применяется условно, для обозначения совокупности частиц, соответствующих химической формуле стекла). В таблице 2 представлены вычисленные значения поляризуемости электронного смещения α_e , отношение $\frac{\alpha_e}{v}$, поляризуемости ионного смещения α_i и $\frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}$. Поляризуе-

мость электронного смещения „молекулы“ зависит от поляризуемости ионов, входящих в состав стекла, что видно из сравнения данных этой таблицы с данными таблицы 3, в которой приводятся значения поляризуемостей электронного смещения различных ионов [11]. Из приведенных данных видно, что показатель преломления больше у тех стекол, в состав которых входят ионы, обладающие большим значением поляризуемости электронного смещения. Исключение составляют стекла, содержащие ионы цинка, возможно, из-за отличия электронной оболочки Zn^{++} от электронных оболочек остальных двухвалентных ионов.

Таблица 2

№ стекла	$10^{24} \cdot \alpha_e \text{ с.м}^3$	$10 \cdot \frac{\alpha_e}{v}$	$10^{21} \cdot \alpha_i \text{ с.м}^3$	$10 \cdot \frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}$
1	6,109	0,965	6,42	1,98
2	5,349	0,806	5,92	1,70
3	4,600	0,750	5,51	1,65
4	4,640	0,750	4,51	1,48
5	4,316	0,700	4,43	1,41
6	6,371	0,902	—	—
7	5,704	0,780	6,40	1,65
8	5,047	0,730	5,10	1,47
9	5,089	9,725	—	—
10	4,842	0,701	4,69	1,38
11	5,560	0,727	5,30	1,42

Таблица 3

	Pb^{++}	Ba^{++}	Ca^{++}	Zn^{++}	Mg^{++}
$10^{24} \cdot \alpha_e \text{ с.м}^3$	4,32	1,69	0,531	0,114	0,114

С уменьшением концентрации двухвалентных ионов в стекле показатель преломления уменьшается, тогда как поляризуемость электронного смещения „молекулы“ возрастает (см. табл. 1 и 2). Уменьшение показателя преломления происходит за счет уменьшения числа „молекул“ в единице объема стекла или, иначе говоря, за счет возрастания объема, приходящегося на одну „молекулу“. Объем, приходящийся на одну „молекулу“ стекла может быть найден из выражения $V = \frac{M}{d \cdot N}$.

Вычисления показывают, что „молекулы“ двухкомпонентных фосфатных стекол, содержащих 50, 40 и 30 мол % CaO , занимают объемы, равные $61,2 \cdot 10^{-24}$, $68,8 \cdot 10^{-24}$ и $76,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, соответственно. Поляризуемость электронного смещения возрастает с уменьшением концентрации металлических ионов в стекле, так как оно по своему составу приближается к чистому фосфатному стеклу, поляризуемость „молекулы“ которого выше поляризуемости „молекулы“ стекол, ис-

следованных составов. Для сравнения воспользовались данными Кордеса [2] по плотности и показателю преломления чистого фосфатного стекла и определили поляризуемость электронного смещения „молекулы“ P_2O_5 в стекле. Результаты этих вычислений приводятся в табл. 4.

Электрический момент единицы объема вещества зависит не только от поляризуемости каждой „молекулы“, но и от числа таких „молекул“ в единице объема вещества, т. е. будет определяться от-

Таблица 4

	n	d	$10^{24} \alpha_e \text{ см}^3$	$10 \cdot \frac{\alpha_e}{v}$
P_2O_5	1,503	2,253	7,35	0,7

ношением $\frac{\alpha_e}{v}$. Как видно из результатов вычислений, представленных

в таблице 2, отношение $\frac{\alpha_e}{v}$ увеличивается с увеличением концентрации ионов в стекле.

Плотность стекол зависит от атомного веса ионов, входящих в состав стекла и увеличивается с увеличением концентрации двухвалентных ионов в стекле.

Для поляризаций электронного и ионного смещений стекол применимо уравнение Клазюса-Мосотти.

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_e + \alpha_i),$$

где ε — диэлектрическая проницаемость стекла в области низких температур, когда тепловой ионной поляризацией можно пренебречь, α_i — поляризуемость ионного смещения „молекулы“ стекла.

Так же, как и для p^3 , можно получить равенство:

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi \frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}}{1 - \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}}.$$

Диэлектрическая проницаемость, обусловленная поляризацией смещения, зависит от суммы поляризуемостей электронного и ионного смещений „молекулы“ и от числа таких „молекул“ в единице объема стекла. Из таблицы 2 видно, что с уменьшением размеров ионов, входящих в состав стекла, α_i уменьшается, что указывает на сильное закрепление ионов в стекле; диэлектрическая проницаемость стекол меняется так же, как $\frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}$. Диэлектрическая проницае-

мость стекол в области высоких температур обуславливается, помимо рассмотренных видов поляризации, еще и тепловой ионной поляризацией, связанной с перебросами ионов в электрическом поле из одного положения равновесия в другое. С увеличением

температуры число перебрасываемых полем ионов в стекле при данной частоте внешнего электрического поля будет возрастать. Соответственно будет изменяться ϵ в стеклах. На рисунке 1 представлены кривые температурной зависимости ϵ в стеклах №№ 1—5 при $f = 10^3$ гц.

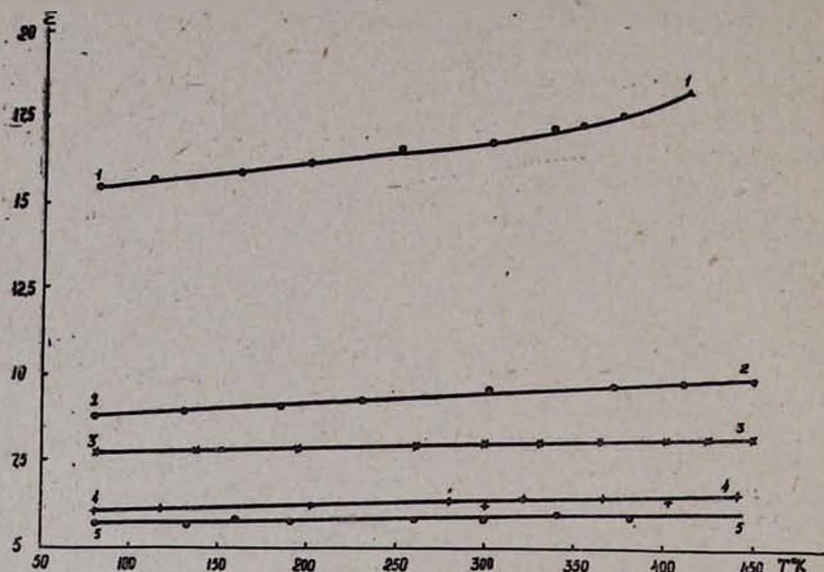


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ при $f = 10^3$ гц в стеклах: 1. № 1 (Pb), 2. № 2 (Ba), 3. № 3 (Ca), 4. № 4 (Zn), 5. № 5 (Mg).

Диэлектрическая проницаемость всех исследованных стекол линейно возрастает с температурой. Исключение составляет свинцово-фосфатное стекло, ϵ которого в области высоких температур возрастает с температурой быстрее, чем это требовалось бы для линейной зависимости.

На рисунке 2 представлена зависимость $\lg \gamma$, где γ — электропро-

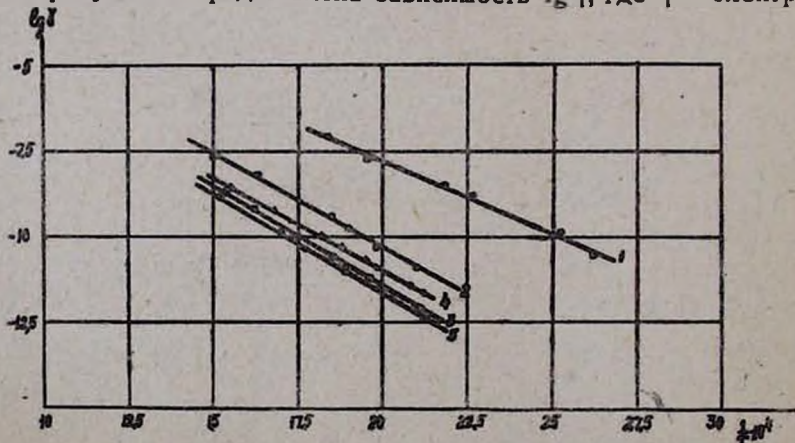


Рис. 2. Зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для стекол: 1. № 1 (Pb), 2. № 2 (Ba), 3. № 3 (Ca), 4. № 4 (Zn), 5. № 5 (Mg).

водность стекол, от $\frac{1}{T}$ для стекол №№ 1—5. Свинцово-фосфатные стекла обладают наибольшим значением электропроводности. Как видно из рисунка 3, где представлены кривые температурной зависимости $\lg \delta$ в стеклах №№ 1—5, потери в стекле, содержащем ионы свинца, больше и с температурой возрастают быстрее, чем потери в остальных стеклах. По данным электропроводности стекол и известному

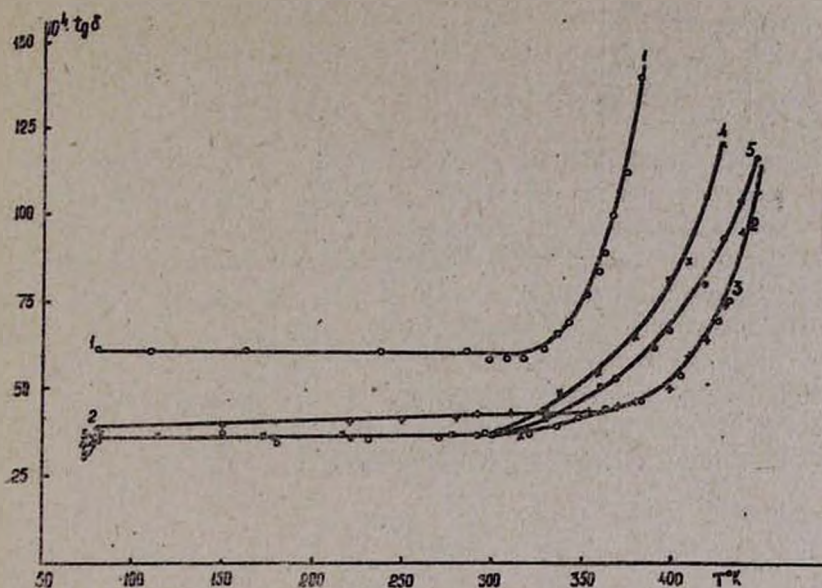


Рис. 3. Температурная зависимость $\lg \delta$ при $f = 10^3$ гц в стеклах: 1. № 1 (Pb), 2. № 2 (Ba), 3. № 3 (Ca), 4. № 4. (Zn), 5. № 5 (Mg).

значению α_1 можно вычислить энергию активации ионов в стекле и их собственную частоту колебания.

Действительно, если предположить, что $\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{E}{kT}}$, то

$$E = \frac{k}{\lg e} \cdot \frac{\lg \gamma_1 - \lg \gamma_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}},$$

где k — постоянная Больцмана, γ_1 и γ_2 — значения электропроводностей стекла при температуре T_1 и T_2 К.

Для вычисления собственной частоты колебания ионов воспользуемся тем, что упругая константа k_1 смещения ионов относительно своего положения равновесия связана с поляризуемостью ионного смещения соотношением $\alpha_1 = \frac{q^2}{k_1}$, где q — заряд иона. Но $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{m}}$,

где ν — собственная частота колебания системы ионов Me и кислорода, а $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ есть приведенная масса данной системы, где m_1

Известия, X, № 5—2

и m_2 — масса каждого иона. Собственную частоту колебания металлических ионов мы найдем в предположении, что поляризуемость нонного смещения целиком обусловлена смещением ионов Me^{++} относительно иона кислорода. Результаты вычислений приводятся в табл. 5.

Таблица 5

№ стекла	1 (Pb)	2 (Ba)	3 (Ca)	4 (Zn)	5 (Mg)	6 (Pb)	7 (Ba)	8 (Ca)	9 (Zn)	10 (Mg)	11 (Ca)
$10^{-12} \nu, \text{сек}^{-1}$	3,3	4,0	5,1	5,1	6,4	—	4,3	5,7	—	7,2	6,9
Е ккал/моль	20	24,5	26,7	24,2	28	—	23,7	24,8	—	25,4	23,7

Из этой таблицы видно, что чем сильнее закреплен ион, тем больше его собственная частота колебаний; с увеличением концентрации ионов в стекле увеличивается их энергия активации, но уменьшается частота колебаний. Эти данные соответствуют друг другу, так как в одинаковых потенциальных ямах, форма и глубина которых определяется сортом ионов вводимых в стекло, с уменьшением высоты потенциального барьера собственная частота колебаний ионов действительно должна увеличиваться при одинаковых условиях.

На рисунке 4 представлена температурная зависимость $\lg \delta$ в стеклах, содержащих 50 мол % ВаО (кривая 1) и 40 мол % ВаО (кри-

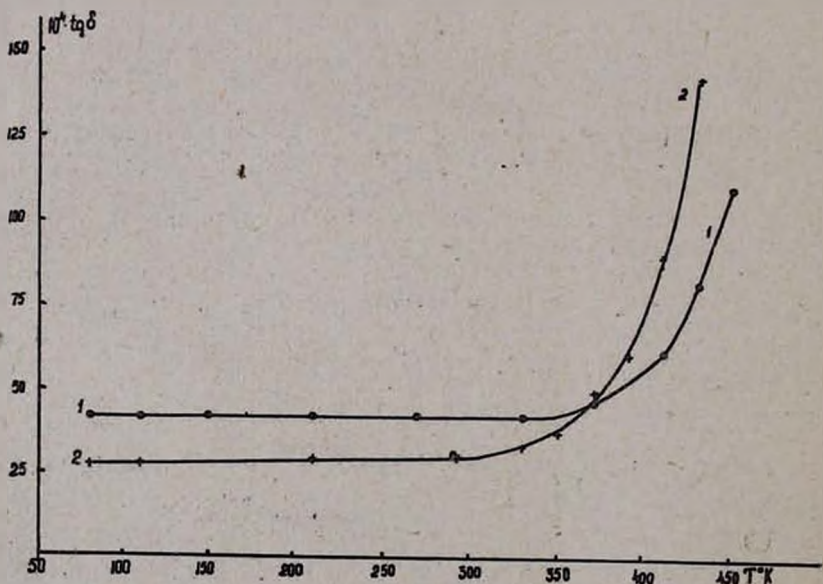


Рис. 4. Температурная зависимость $\lg \delta$ при $f = 10^3$ гц в стеклах, содержащих: 1. 50 мол % ВаО и 2. 40 мол % ВаО.

вая 2) при $f = 10^3$ гц. Так же, как и для стекол №№ 1—5 (рис. 3), на кривой температурной зависимости $\lg \delta$ от $T^\circ \text{K}$ наблюдается широкая область температур, в которой угол диэлектрических потерь не за-

висит от температуры. В области высоких температур диэлектрические потери тем больше, чем меньше концентрация металлических ионов в стекле. Аналогичная картина получена при исследовании этих двух стекол при частоте $f=3 \cdot 10^3$ гц.

Потери в области высоких температур и относительно низких частот обуславливаются электрической проводимостью стекла. Измерение электропроводности, как видно из рисунка 5, где представлена

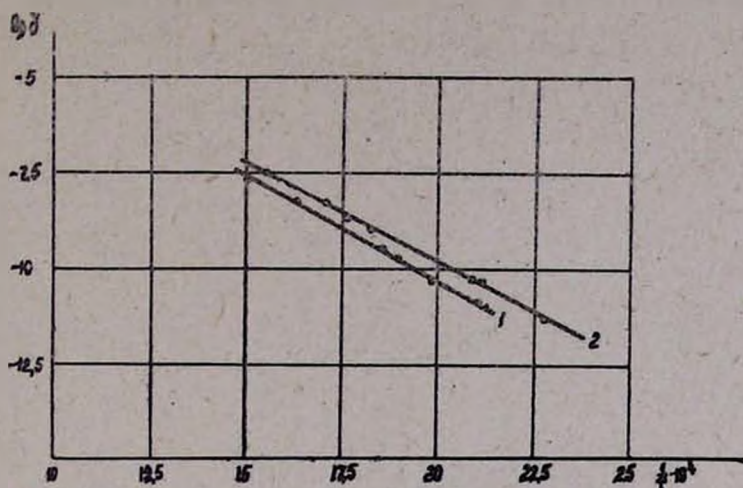


Рис. 5. Зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для стекол, содержащих: 1. 50 мол % ВаО и 2. 40 мол % ВаО.

зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для двух указанных стекол показало, что проводимость стекла увеличивается с уменьшением концентрации ионов в стекле. Энергия активации при этом уменьшается (см. табл. 5).

Измерение температурной зависимости электропроводности стекол, содержащих 50 и 40% MgO и стекол, содержащих 50, 40 и 30% CaO, дали аналогичные результаты.

На рисунке 6 представлены кривые температурной зависимости $\lg \delta$ в стеклах, содержащих 50 и 40% ВаО. Потери при $f=10^6$ гц и высоких температурах связаны с релаксационным движением ионов-модификаторов в стекле. Как видно из рисунка 6, потери при $f=10^6$ гц увеличиваются с увеличением содержания ВаО в стекле. Такие же результаты для релаксационных потерь получены в стеклах, содержащих 50 и 40 % MgO.

Таким образом, исследование электрических свойств двухкомпонентных фосфатных стекол показало, что введение двухвалентных металлических ионов уменьшает потери проводимости и электропроводность, в то время как в аналогичных силикатных стеклах влияние

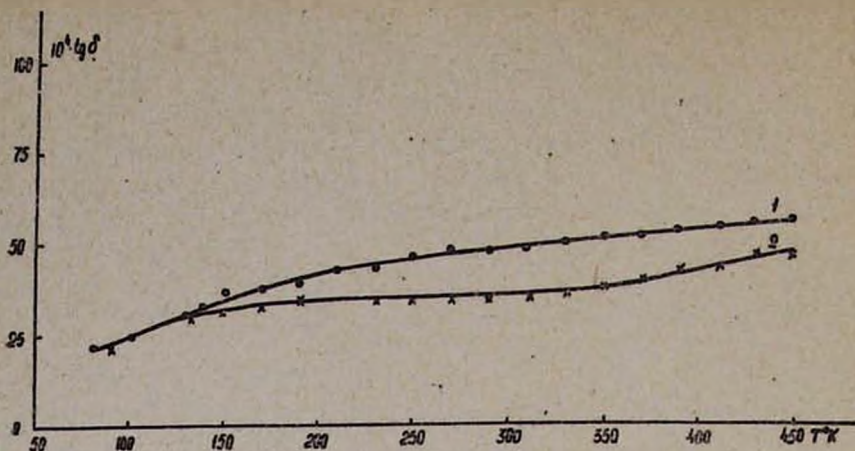


Рис. 6. Температурная зависимость $\lg \delta$ при $f = 10^6$ гц в стеклах, содержащих: 1. 50 мол % ВаО и 40 мол % ВаО.

двухвалентных металлических ионов обратное. Этот результат можно использовать для выявления некоторых особенностей строения фосфатных стекол.

2. Алюмофосфатные стекла

Состав исследованных алюмофосфатных стекол, их показатели преломления, плотности при комнатной температуре, диэлектрические проницаемости при температуре кипения жидкого азота и частоте 10^6 гц, вычисленные значения поляризуемостей электронного и ионного смещений „молекулы“ в стекле, их отношения к объему „молекулы“, собственная частота колебаний и энергия активации ионов в стекле представлены в таблице 6.

Показатель преломления n в щелочных стеклах уменьшается при замещении иона лития на ион натрия и калия, но поляризуемость электронного смещения „молекулы“ стекла α_e при этом возрастает. Так как ион лития мал по своим размерам, то „молекула“ литиевых алюмофосфатных стекол занимает меньший объем. Объемы „молекул“ стекол, содержащих ионы лития (N12), натрия (N13) и калия (N14) соответственно равны $71,7 \cdot 10^{-24}$, $75,2 \cdot 10^{-24}$ и $82,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Поэтому индуцированная поляризация электронного смещения единицы объема стекла, зависящая от $\frac{\alpha_e}{V}$, в литиевых стеклах будет наибольшая.

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) натриевых стекол больше диэлектрической проницаемости калиевых алюмофосфатных стекол. Это происходит за счет того, что поляризуемости электронного и ионного смещений единицы объема натриевых стекол $\left(\frac{\alpha_e + \alpha_i}{V} \right)$ больше поля-

№ стекла	Состав в молях (по синтезу)			n	d
12	1 Li_2O	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,523	2,520
13	1 Na_2O	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,510	2,578
14	1 K_2O	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,504	2,531
15	1 PbO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,619	3,557
16	1 BaO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,547	3,001
17	1 CaO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,522	2,542
18	1 ZnO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,520	2,671
19	1 MgO	0,5 Al_2O_3	2,5 P_2O_5	1,501	2,453
20	0,5 Na_2O	0,75 Al_2O_3	2,25 P_2O_5	1,516	2,557
21	0,5 K_2O	0,75 Al_2O_3	2,25 P_2O_5	1,516	2,573

Таблица 6

α при $f = 10^5 \text{ гц}$	$10^{24} \cdot \alpha_e \text{ см}^3$	$10 \cdot \frac{\alpha_e}{v}$	$10 \cdot \frac{\alpha_e + \alpha_i}{v}$	$10^{24} \cdot \alpha_i \text{ см}^3$	$10^{-12} \cdot \nu \text{ сек}^{-1}$	$E \text{ ккал/моль}$
5,5	5,20	0,725	1,43	5,05	7,2	19
7,2	5,34	0,710	1,60	6,70	6,2	19
6,1	5,80	0,705	1,50	6,45	5,8	20
7,8	6,11	0,835	1,65	6,00	7,4	28,2
7,5	5,90	0,755	1,62	6,76	7,0	24,8
5,2	5,50	0,725	1,39	5,05	9,0	25,8
5,1	5,46	0,720	1,37	4,95	8,8	24,2
5,0	5,27	0,700	1,36	4,97	10,0	24,6
6,8	5,68	0,720	1,56	6,60	7,8	19,6
5,5	5,87	0,720	1,43	5,80	7,8	21,3

ризуемостей электронного и ионного смещений единицы объема калиевых стекол.

Из таблицы 6 видно, что ионы калия сильнее закреплены (в стеклах №№ 14 и 21), чем ионы натрия (в стеклах №№ 13 и 20), и ионы лития (в стекле № 12). Сильное закрепление иона калия по сравнению с остальными щелочными ионами в стекле приводит к уменьшению электропроводности стекла. На рисунке 7 показана зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для стекол №№ 12—19. Электропроводность литиевых и натриевых стекол одинакова во всей области исследования температуры.

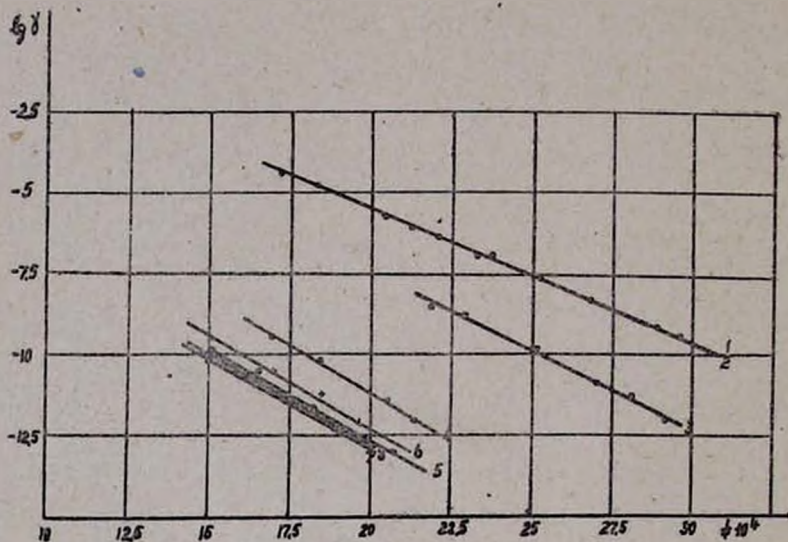


Рис. 7. Зависимость $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для стекол составов: 1. № 12 (Li), 2. № 13 (Na), 3. № 14 (K), 4. № 15 (Pb), 5. № 16 (Ba), 6. № 17 (Ca), 7. № 18 (Zn), 8. № 19 (Mg).

Из стекол, содержащих двухвалентные ионы, электропроводность свинцовых стекол наибольшая, хотя и энергия активации свинцовых стекол обладает наибольшим значением (см. табл. 6). Вероятно, число частиц, переносящих электрический заряд в свинцово-алюмофосфатных стеклах больше, чем в других стеклах. Увеличенное значение энергии активации ионов свинца приводит к тому, что релаксационные диэлектрические потери в свинцовых стеклах, как это видно из рисунка 8, на котором представлены кривые зависимостей $\lg \delta$ при $f=10^6$ гц от $T^\circ \text{K}$ в стеклах №№ 15—19, не превосходят потери в остальных стеклах (см. рис. 3).

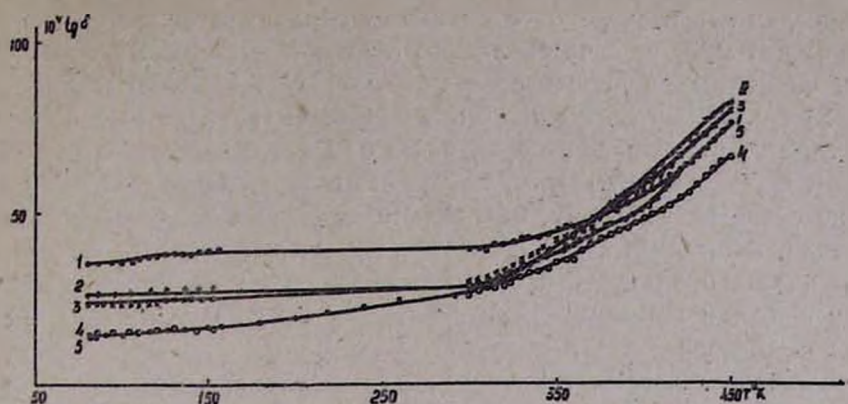


Рис. 8. Температурная зависимость $\lg \delta$ при $f = 10^6$ гц в стеклах составов: 1, № 15 (Pb), 2, № 16 (Ba), 3, № 17 (Ca), 4, № 18 (Zn), 5, № 19 (Mg).

Обсуждение результатов

В неорганических стеклах наблюдаются в основном три вида диэлектрической поляризации [13]: электронного и ионного смещений и тепловой ионной поляризации.

1) *Поляризация электронного смещения*, как видно из таблиц 2 и 3, зависит от поляризуемостей ионов, входящих в состав стекла. Однако такая связь является чисто качественной, так как следует учесть, что поляризуемость электронного смещения ионов в свободном состоянии и в стекле будут различными. Последнюю можно вычислить, зная ионную рефракцию каждого иона. В частности, для ионов Pb, O и P можно найти поляризуемости α_e из данных Кордеса, приведенных в работе [14]. Они оказываются равными $3,62 \cdot 10^{-24}$, $1,47 \cdot 10^{-24}$ и $0,028 \cdot 10^{-24}$ см³. При этом поляризуемости атомов кислорода, соединяющихся с двумя атомами фосфора, и атомов кислорода, соединяющихся одной связью с атомом фосфора, а другой связью с Me, одинаковы. Исходя из этих данных мы можем вычислить поляризуемости электронного смещения „молекул“ стекол, содержащих 50 и 40 мол % PbO (№№ 1 и 6). Вычисленные значения α_e соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-24}$ и $6,48 \cdot 10^{-24}$ см³, что совпадает с данными для α_e , представленными в таблице 2 для стекол №№ 1 и 6. Некоторые отступления от наших данных объясняются погрешностями в измерениях и вычислениях. Электронные поляризуемости PbO и P₂O₅, вычисленные таким же образом, соответственно равны $5,09 \cdot 10^{-24}$ и $7,41 \cdot 10^{-24}$ см³. Это объясняет тот факт, что с увеличением концентрации металлических ионов в стекле поляризуемость электронного смещения „молекулы“ уменьшается (см. табл. 2).

Таким образом, использование данных поляризуемости электронного смещения для свободных ионов при вычислении α_e „молекулы“ стекла может привести к результатам, не соответствующим опыту;

поляризуемость электронного смещения „молекулы“ чистого фосфатного стекла P_2O_5 больше α_e любого окисла MeO ; поэтому с увеличением концентрации MeO в стеклах α_e „молекулы“ уменьшается.

2) *Поляризуемости ионного смещения* α_i „молекулы“ в основном зависят от размеров ионов, входящих в состав стекла, (см. табл. 2 и 6). Однако могут быть и некоторые отступления от этого правила, которые, по-видимому, объясняются степенью закрепления ионов в стекле. В щелочных алюмосиликатных стеклах (№№ 13, 14 и 21, 22) ионы натрия обладают большим значением поляризуемости ионного смещения, чем ионы калия, хотя размеры иона калия больше размеров иона натрия.

В литературе [12, 16] уже указывалось на возможность вычисления α_i в стеклах, но до настоящего времени поляризуемость ионного смещения в стеклах остается мало изученной, почему и надо полагать, что данные по поляризуемости ионного смещения, приведенные в настоящей работе, будут представлять определенный интерес.

3) *Тепловая ионная поляризация* устанавливается в стекле медленнее, чем предыдущие два вида поляризации. Она связана с перераспределением добавочных ионов в стекле в электрическом поле, с перебросами ионов из одного положения равновесия в другое.

Возрастание диэлектрической проницаемости с температурой (рис. 1) показывает, что в электрическом поле число релаксирующих частиц возрастает. Отсутствие релаксационных максимумов на кривых температурной зависимости $\lg \delta$ (см. рис. 6, 8) объясняется тем, что подвижные ионы в стекле преодолевают при перебросах из одного положения равновесия в другое потенциальный барьер различной высоты. Иначе говоря, для ионов в стекле существует целый набор энергий активации и времен релаксации [12, 15]. Поэтому можно ожидать, что с увеличением температуры число релаксирующих частиц в стекле будет возрастать, что скажется на величинах диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

Обращаясь теперь к вопросу о диэлектрических потерях в стеклах, мы видим, что в области высоких температур и частоте 10^3 гц (рис. 3 и 4) преобладающим видом потерь являются потери проводимости. Изменение $\lg \delta$ с температурой при $f=10^3$ гц в исследованных стеклах в температурной области выше $370^\circ K$ происходит по экспоненциальному закону.

Независимость диэлектрических потерь от температуры в области низких температур наблюдалась и в других стеклах [16, 17]. Природа потерь в этой области температур пока не ясна. Она связывается с особенностями структуры стеклообразного состояния, а потери в этой области температур называются структурными [12].

Таким образом, на основании исследования электрических свойств фосфатных стекол можно сделать некоторые выводы о структуре стекла.

В работе [18] исследована температурная зависимость электропроводности двухкомпонентных свинцово-силикатных стекол. При сравнении электропроводностей в стеклах составов 50 мол % PbO , 50 мол % SiO_2 и 50 мол % PbO , 50 мол % P_2O_5 можно обнаружить, что электропроводность в фосфатных стеклах больше электропроводности в соответствующих силикатных стеклах.

Увеличение электропроводности может произойти за счет увеличения числа носителей зарядов и уменьшения энергии активации. Оба эти фактора связаны с рыхлостью структуры фосфатных стекол. Энергия активации, подсчитанная по формуле, приведенной в настоящей работе, для свинцово-силикатного стекла по данным Евстропьева [18] равна 27,7 ккал/моль, что превосходит энергию активации свинца в фосфатных стеклах (см. стекло № 1, табл. 5).

В двухкомпонентных фосфатных стеклах диэлектрические потери и электропроводность уменьшаются с возрастанием концентрации металлических ионов в стекле, что указывает на общее укрепление структуры стекла.

Возможно, что с увеличением концентрации двухвалентных металлических ионов в фосфатных стеклах, как полагает Кордес, некоторые из них могут входить в структурную сетку стекла. Так как структурная сетка чистого фосфатного стекла разрыхлена, то каждый $[\text{PO}_4]$ тетраэдр увеличивает степень деполимеризации сетки. С увеличением концентрации двухвалентных ионов, которые сильнее закреплены, чем щелочные ионы, уменьшается число „пор“ или свободных мест в стекле, которые могли быть заняты этими ионами. Если в плотно упакованной структурной сетке силикатного стекла введение щелочно-земельных ионов вводит определенные искажения, то структурная сетка фосфатного стекла при этом оказывается более уплотненной. Этим, по-видимому, объясняется уменьшение электропроводности и диэлектрических потерь проводимости с увеличением концентрации двухвалентных ионов в стекле.

З а к л ю ч е н и е

Исследована температурная зависимость электропроводности, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в стеклах состава $x\text{MeO} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ и $x\text{MeO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mg}$, и $x\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.

Показано, что угол диэлектрических потерь в двухкомпонентных стеклах при частоте 10^3 гц в широкой области температур не зависит от температуры, а в области высоких температур уменьшается с увеличением x , что объясняется общим укреплением структуры (полимеризацией сетки) фосфатных стекол с увеличением концентрации двухвалентных ионов.

Из двухвалентных ионов ионы свинца вызывают наибольшие потери в фосфатных стеклах. Последние обладают наибольшим значе-

нием электропроводности по сравнению с электропроводностью других стекол.

В алюмофосфатных стеклах ионы свинца закреплены сильнее остальных двухвалентных ионов, что приводит к уменьшению релаксационных диэлектрических потерь в таких стеклах.

Определены показатели преломления и плотности стекол тех же составов при комнатной температуре, подсчитаны поляризуемости ионного смещения, энергии активации и собственная частота колебаний ионов в фосфатных стеклах.

Изменение показателя преломления стекол, содержащих различные ионы, зависит от способности к поляризации единицы объема стекла.

Показатель преломления щелочных алюмофосфатных стекол при замещении иона лития на ион натрия, а затем на ион калия уменьшается, однако поляризуемость электронного смещения „молекул“, т. е. группы частиц, соответствующей химической формуле стекла, при этом возрастает.

Армянский педагогический институт
им. Х. Абовяна

Институт химии силикатов АН СССР

Поступило 27 V 1957

Վ. Պ. Պետրոսյան

ՖՈՍՖԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մինչևեւ սիրիկատային և բորային ապակիների էլեկտրական հատկությունների ուսումնասիրությունը շատ աշխատանքներ են նվիրված, ֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հատկությունները քիչ են ուսումնասիրվել:

Ներկա հոդվածով փորձ է արվում ֆոսֆատային և ալյումաֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հատկությունները սիստեմատիկ կերպով հետազոտելու միջոցով ուսումնասիրել էլեկտրական դաշտում ապակու մեջ կատարվող պրոցեսների բնույթը: Ուսումնասիրված է հիշատակված ապակիներում էլեկտրահաղորդչության, դիէլեկտրական թափանցելիության և դիէլեկտրական կորուստների ջերմաստիճանային կախումը՝ ցույց է տրված, որ երկրմպոններ ապակիներում 10^3 հերց հաճախականության դեպքում դիէլեկտրական կորուստների անկումը ջերմաստիճանային լայն մարզում կախված չէ ջերմաստիճանից, իսկ բարձր ջերմաստիճանների մարզում նվազում է ապակու կազմի մեջ մտնող մետաղի օքսիդի քանակի մեծանալու հետ, որը բացատրվում է ֆոսֆատային ապակիներում իրականացող իոնների կոնցենտրացիան մեծանալու հետ ապակիների կառուցվածքի ընդհանուր ամրացմամբ (ցանցի պոլիմերացումով):

Երկվալենտ իոններից կապարի իոններն ամենից ավելի մեծ կորուստներ են առաջացնում ֆոսֆատային ապակիներում: Վերջիններս, համեմատած, ալյումակիների հետ, ունեն էլեկտրահաղորդչության ամենամեծ նշանակությունը:

Ալյումաֆոսֆատային ապակիներում կապարի իոնները մյուս երկվալենտ իոններից ավելի ուժեղ են ամրացած, որը բերում է ալդպիսի ապակիների մեջ բնականացիոն գլեխկտրական կորուստների նվազման:

Որոշված են սենյակի ջերմաստիճանում նույն ապակիների բեկման ցուցիչները և խտությունները, հաշված են ֆոսֆատային ապակիներում իոնական տեղաշարժի բևեռացվելիությունները, ակտիվացման էներգիաները և իոնների աատանումների սեփական հաճախականությունները:

Ձանսղան իոններ պարունակող ապակիների բեկման ցուցիչի փոփոխվելը կախված է ապակու ծավալի մեկ միավորի՝ բևեռացմանալու ընդունակությունից:

Լիթիումի իոնը նատրիումի, ապա կալիումի իոնով տեղակալելիս ալկալիական ալյումաֆոսֆատային ապակիների բեկման ցուցիչը փոքրանում է, սակայն ընդամին մեծանում է «մոլեկուլի», ալսինըն ապակու քիմիական ֆորմուլային համապատասխանող մասնիկների խմբի, էլեկտրոնային տեղաշարժի բևեռունակությունը:

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Колесова, Оптика и спектроскопия, 2, 165 (1957).
2. E. Kordes, W. Vogel, R. Feterowsky, Z. f. Elektrochemie, 54, 4, 232 (1953).
3. J. E. Stanworth, J. Soc. of Glass Techn., 32, 146, 154 (1948).
4. H. F. Huettelocher, Z. f. Krist., 90, 6, 508 (1935).
5. N. I. Kreidl, W. A. Weyl, J. Am. Cer. Soc., 24, 11, 372 (1941).
6. L. Navias, R. Green, J. Am. Cer. Soc., 29, 10, 267 (1946).
7. J. M. Stevels, J. Soc. of Glass Techn., 34, 158, 80 (1950).
8. I. Volger, J. M. Stevels, Phillips Res. Rep., 11, 6, 452 (1956).
9. В. А. Иоффе, ЖТФ, 24, 4, 611 (1954).
10. В. А. Иоффе, ЖТФ, 26, 3, 516 (1956).
11. И. Обреимов, Труды ГОИ, 1, 3 (1919).
12. Г. И. Сканапи. Физика диэлектриков, ГИГТЛ, Москва—Ленинград, 1949 г.
13. Г. И. Сканапи, ЖТФ, 9, 7, 612 (1939).
14. J. E. Stanworth, Physical Properties of Glass, Oxford, 1950.
15. С. М. Брагин, А. Ф. Вальтер и Н. Н. Семенов, Теория и практика пробоя, ГИЗ Москва—Ленинград, 1929 г.
16. Г. И. Сканапи, Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью, Госэнергоиздат, Москва, 1952 г.
17. Г. И. Сканапи, ЖТФ, 7, 10, 1039 (1937).
18. К. С. Евстропьев, А. Я. Кузнецов, И. Г. Мельников, ЖТФ, 21, 1, 104 (1951).