

В. П. Петросян

Влияние концентрации окислов двухвалентных металлов на электрические свойства фосфатных стекол

Ранее нами было показано [1, 2], что угол диэлектрических потерь в двухкомпонентных фосфатных стеклах, содержащих 40 и 50 мол % MgO и BaO , при частотах внешнего поля 10^3 и $3 \cdot 10^3$ гц и температурах выше комнатной, а также электропроводность этих стекол увеличивается с уменьшением концентрации MeO . Этот факт имеет определенную связь с данными, полученными Кордесом с сотрудниками [3] и Гладковым [4] по физико-химическим свойствам и определению скорости ультразвука в фосфатных стеклах.

Гладковым было установлено, что скорость ультразвука в фосфатных стеклах с различной концентрацией окиси цинка обладает наименьшим значением в стеклах, отвечающих составу метафосфата цинка, что объяснялось автором изменением координационного числа иона цинка с 6 на 4.

Исследуя физико-химические свойства (плотность, показатель преломления, дисперсию). Кордес пришел к выводу, что все фосфатные стекла следует разделить на две группы. К первой группе относились все те фосфатные стекла, свойства которых непрерывно изменяются при постепенном увеличении содержания окислов щелочноземельных металлов. Так как такое непрерывное изменение свойств обнаруживается и в случае силикатных стекол, то стекла, отнесенные к первой группе, были названы нормальными фосфатными стеклами. К ним относились двухкомпонентные фосфатные стекла, содержащие ионы Pb , Ba , Ca и Cd .

При постепенном увеличении в фосфатных стеклах содержания таких ионов, как Be , Zn и Mg на кривых свойство-состав указанных стекол наблюдаются изломы в точках, отвечающих составу 50 мол % MeO и 50 мол % P_2O_5 . Эти стекла названы аномальными фосфатными стеклами.

Для нас представлялось интересным исследование электрических свойств как нормальных, так и аномальных стекол с целью установления вопроса влияния природы иона-модификатора на электрические свойства фосфатных стекол.

Экспериментальная часть

Методика изготовления образцов и измерения электрических характеристик фосфатных стекол описаны нами ранее [1, 5]. В табл. 1 приводится состав исследованных нами стекол*.

Таблица 1

№ стекла	Состав двухкомпонентных стекол (по синтезу)	№ стекла	Состав стекол в мол. единицах (по синтезу)	
1	40 мол ^о / _о MgO	11	2 BaO 0,5 Al ₂ O ₃	3,5 P ₂ O ₅
2	50 мол ^о / _о MgO	12	3 BaO 0,5 Al ₂ O ₃	3,5 P ₂ O ₅
3	40 мол ^о / _о BaO	13	4 BaO 0,5 Al ₂ O ₃	3,5 P ₂ O ₅
4	50 мол ^о / _о BaO	14	5 BaO 0,5 Al ₂ O ₃	3,5 P ₂ O ₅
5	30 мол ^о / _о CaO	15	1 ZnO 0,5 Al ₂ O ₃	3,5 P ₂ O ₅
6	40 мол ^о / _о CaO	16	2 ZnO 0,5 Al ₂ O ₃	3,5 P ₂ O ₅
7	50 мол ^о / _о CaO	17	3 ZnO 0,5 Al ₂ O ₃	3,5 P ₂ O ₅
8	55 мол ^о / _о CaO	18	4 ZnO 0,5 Al ₂ O ₃	3,5 P ₂ O ₅
9	50 мол ^о / _о PbO	19	5 ZnO 0,5 Al ₂ O ₃	3,5 P ₂ O ₅
10	66,6 мол ^о / _о PbO			

Данные по измерению угла диэлектрических потерь ($\lg \delta$) и электропроводности (γ) стекол №№ 1—4 опубликованы ранее [1, 2]. Здесь мы отметим только, что результаты опытов оказались неожиданными $\lg \delta$ в области высоких температур и при частотах 10^3 и $3 \cdot 10^3$ гц, а также $\lg \gamma$ возрастали как с уменьшением концентрации MgO (в стеклах №№ 1 и 2), так и с уменьшением концентрации BaO (в стеклах №№ 3 и 4).

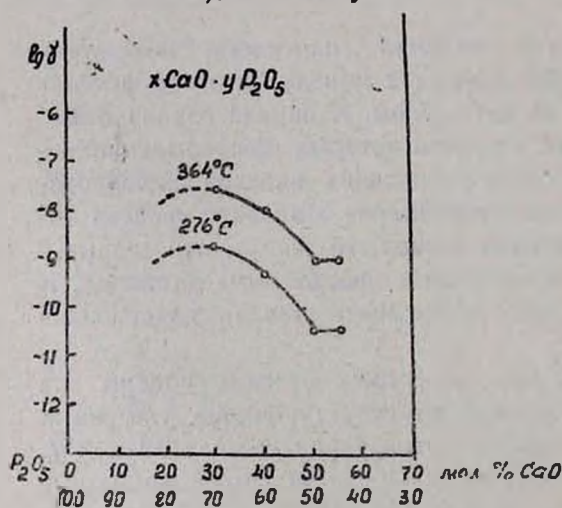


Рис. 1.

На рисунке 1 представлены кривые зависимости $\lg \gamma$ от концентрации CaO в стеклах №№ 5—8 при 364 и 276°C. Измерение электропроводности этих стекол при соответствующей температуре производилось после часовой выдержки образца при постоянной температуре. Как видно из обеих кривых рисунка 1 электропроводность стекол убывает с увеличением содержания CaO в двухкомпонентных фосфатных стеклах вплоть

* Стекла №№ 11—19 были любезно предоставлены автору для исследования сотрудником ВНИИС З. М. Сырицкой, за что автор выражает ей свою глубокую благодарность.

до состава CaP_2O_6 . При дальнейшем увеличении концентрации CaO $\lg \gamma$ стекол почти не изменяется. Такой же результат был получен для стекол №№ 9 и 10, содержащих соответственно 50 и 66,6% PbO . Эти стекла при температуре 194°C обладали одинаковой проводимостью ($\lg \gamma = -8,5$), а при температуре 260°C электропроводность стекла № 9 ($\lg \gamma = -7,2$) оказалась меньше электропроводности стекла № 10 ($\lg \gamma = -6,9$). Таким образом, стеклообразные метафосфаты обладают наименьшей электропроводностью по сравнению с электропроводностью фосфатных стекол с иной концентрацией MeO .

Как известно [5], введение глинозема в фосфатное стекло приводит к укреплению его структуры, сетка стекла полимеризуется, а структура алюмофосфатных стекол становится подобной структуре силикатных стекол. Укрепление сетки стекла, по-видимому, приводит к некоторым отличиям в поведении различных двухвалентных ионов в алюмофосфатных и в двухкомпонентных фосфатных стеклах.

На рисунке 2 приводятся кривые зависимости $\lg \gamma$ от концентрации BaO и ZnO в алюмофосфатных стеклах при температуре 330°C . Для определения значения γ при какой-либо температуре снимались

зависимости $\lg \gamma$ от $\frac{1}{T}$ для стекол

№№ 11—19, причем так же, как и при измерениях γ стекол предыдущих составов, измерение электропроводности стекол №№ 11—19 производилось после часовой выдержки образца при постоянной температуре.

В таблице 2 приводятся значения $\lg \gamma$ стекол №№ 11—19 при различных температурах.

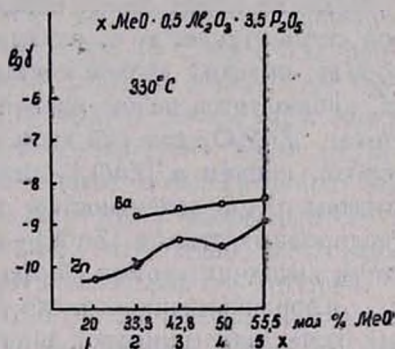


Рис. 2.

Таблица 2

№ стекла	$T_1, ^\circ\text{C}$	$\lg \gamma_1$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\lg \gamma_2$	$T_3, ^\circ\text{C}$	$\lg \gamma_3$	$T, ^\circ\text{C}$	$\lg \gamma$
11	296	-9,2	332	-8,8	—	—	330	-8,8
12	296	-9,2	332	-8,6	—	—	330	-8,6
13	292	-9,3	342	-8,3	—	—	330	-8,5
14	292	-9,2	342	-8,1	—	—	330	-8,4
15	318	-10,4	402	-9,3	—	—	330	-10,3
16	270	-11,2	318	-10,2	402	-8,8	330	-10
17	270	-10,7	356	-8,6	416	-7,8	330	-9,3
18	284	-10,3	332	-9,5	366	-8,8	330	-9,5
19	310	-9,2	340	-8,8	416	-7,4	330	-8,9

Из рисунка 2 видно, что увеличение концентрации BaO в алюмофосфатных стеклах не приводит к заметному изменению электропроводности стекол. Электропроводность цинковых алюмофосфатных стекол с увеличением содержания ZnO сначала возрастает, но с при-

ближением к составу стекла, содержащего 50 мол % ZnO убывает. При дальнейшем же увеличении содержания ZnO электропроводность стекол вновь начинает возрастать. Таким образом, изменение электропроводности алюмофосфатных стекол в зависимости от концентрации MgO определяется сортом иона-модификатора, вводимого в стекло.

Обсуждение результатов

Свойства аномальных фосфатных стекол Кордес объясняет изменением координационного числа катионов Zn и Mg . При увеличении содержания ZnO в стекле свыше 50 мол% для ионов Zn теряется возможность построения $[\text{ZnO}_4]$ —тетраэдров. В стекле появляется все большее и большее количество ионов цинка, занимающих положения с координационным числом более 4. Такие ионы цинка приобретают шестерную координацию по отношению к атомам кислорода. С другой стороны при малых концентрациях ZnO в фосфатных стеклах некоторые из ионов цинка попадают в большие промежутки структурной сетки стекла, т. е. оказываются в окружении шести анионов кислорода; поэтому вблизи состава, соответствующего метафосфату цинка, наблюдается излом кривой свойство-состав стекол. По Кордесу в стекле ZnP_2O_6 каждый атом цинка окружен четырьмя атомами кислорода, причем в $[\text{ZnO}_4]$ —тетраэдрах только два атома кислорода связаны одной валентностью с цинком; две валентности двух других кислородных атомов $[\text{ZnO}_4]$ —тетраэдра взаимодействуют с валентностями соседних атомов фосфора.

Координационное число для цинка, равное 4, встречается во многих веществах (цинковой шпинели, цинковых минералах, ZnO); поэтому допущение Кордеса вполне правдоподобно. Однако его утверждение, что стекло ZnP_2O_6 обладает структурой, подобной структуре стеклообразного кремнезема, встречает некоторое возражение. Тарасов [4] считает, что изоморфизм структур ZnP_2O_6 и SiO_2 является псевдоизоморфизмом. Действительно, метафосфат цинка обладает кислородным числом, равным кислородному числу SiO_2 , но в структурной сетке ZnP_2O_6 будут находиться атомы кислорода, связывающиеся двойной связью с катионом стеклообразователя, тогда как в SiO_2 таких атома кислорода не существует.

Сквозной ток через вещество может быть обусловлен либо движением электронов, либо движением ионов в веществе. Поскольку исследуемое нами вещество является диэлектриком с относительно высоким удельным объемным сопротивлением, допущение существования электронной проводимости стекол маловероятно, хотя какая-то доля проводимости может носить электронный характер. Однако доля эта, по сравнению с общей проводимостью стекла, будет, очевидно, незначительной и ею можно пренебречь.

Возможно, что в стекле перемещаются как примесные ионы, имеющиеся во всяком стекле, так и ионы модификаторы. Увеличение

содержания окислов щелочно-земельных металлов в стекле затрудняет процесс перемещения примесных ионов. Об этом можно судить хотя бы по тем экспериментальным данным, которые имеются в литературе. В опытах Фульда [6] определялось удельное объемное сопротивление стекол, в которых за основу брался состав $0,18 \text{ Na}_2\text{O}$ $0,82 \text{ SiO}_2$ и постепенно SiO_2 замещался MeO , где $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Zn}$ и Mg . Почти во всех случаях удельное объемное сопротивление стекол при этом возрастало. Результаты химического анализа стекол №№ 4 и 7, проведенные с точностью до $0,1\%$, не показали наличия в стеклах каких-либо посторонних примесных ионов. Возможно, что количество примесных ионов в исследованных нами стеклах настолько мало, что они не могут существенно влиять на проводимость стекол. Таким образом, мы предполагаем, что переносчиками электрического заряда в исследованных нами стеклах являются ионы-модификаторы.

Уменьшение проводимости стекол при увеличении содержания ZnO и MgO может быть объяснено тем, что ионы Zn и Mg могут принимать участие в образовании структурного каркаса стекла, как полагает Кордес. Однако нужно учесть, что участие ионов Zn и Mg в образовании трехмерной сетки стекла носит совершенно иной характер по сравнению с участием в том же процессе таких катионов, как Pb , Ba или Ca . По-видимому, для ионов Zn и Mg в фосфатных стеклах осуществляется возможность занимать по отношению к атомам кислорода положения с координационным числом, равном четырем.

Отсутствие перегибов кривых свойство-состав фосфатных стекол (по Кордесу), содержащих ионы Pb , Ba и Ca , говорит о том, что эти ионы ведут себя несколько иначе, чем ионы Zn и Mg . Отличие в поведении указанных двух сортов ионов в фосфатных стеклах на наш взгляд состоит в том, что в силу геометрических размеров ионы Zn и Mg обладают возможностью входить в четверную координацию по отношению к атомам кислорода, образуя при этом наиболее плотно упакованную структуру, тогда как ионы Pb , Ba и Ca не обладают такой возможностью.

Однако, полученные нами экспериментальные данные по электрическим свойствам фосфатных стекол, содержащих ионы Pb , Ba и Ca , могут быть понятны, если допустить, что такие ионы также могут занимать положения, соответствующие наименьшей координации этих ионов по отношению к атомам кислорода. Известно [7], что ион Ba может входить в шестерную координацию в окиси бария. Большинство ионов Ba занимает такое положение в фосфатном стекле при 50 мол % содержании BaO , а в стеклах с меньшим или большим содержанием BaO координация иона Ba переходит от 6 к 8. Аналогичная картина, по-видимому, наблюдается и с ионом Ca в кальциевых фосфатных стеклах. Стремление ионов щелочно-земельных металлов окружать себя минимальным числом атомов кислорода в фосфатных стеклах осуществляется благодаря расслабленной структурной сетки

стекла из-за наличия двойных связей атомов кислорода с атомом фосфора, в отличие от структурной сетки силикатного стекла.

Слабое изменение электропроводности алюмосиликатных стекол №№ 11—14 (см. рис. 2), обусловлено взаимной компенсацией двух противоположных факторов. С одной стороны, с увеличением концентрации ионов Ва в стекле увеличивается число носителей зарядов. Однако, при этом увеличивается и число ионов Ва, занимающих положения с координационным числом, равным 6. Второй фактор, по-видимому, в двухкомпонентных фосфатных стеклах №№ 3 и 4 превалирует над первым, так как сетка стекла при этом сильно деполимеризована. При введении глинозема сетка фосфатного стекла укрепляется и увеличение концентрации ионов Ва, обладающих большим ионным радиусом, может привести к искажению сетки, т. е. к увеличению числа слабо связанных ионов бария.

Таким образом, при исследовании электрических свойств фосфатных стекол обнаружено, что угол диэлектрических потерь и электропроводность стекол уменьшается с увеличением концентрации $Me(O)$ (где $Me = Pb, Ba, Ca, Zn, Mg$) в стекле вплоть до состава, соответствующего метафосфатам металлов, а при дальнейшем увеличении концентрации MeO электропроводность стекол почти не изменяется.

Основным выводом настоящей работы является следующее: полученные экспериментальные факты объясняются изменением координационного числа ионов щелочно-земельных металлов в стеклах с различной концентрацией ионов двухвалентных металлов.

В заключение отметим, что ионы Pb, Ba и Ca обладают большим значением как атомного веса, так и поляризуемости электронного смещения; возможно, поэтому, с увеличением концентрации ионов Pb, Ba и Ca плотности и показатели преломления фосфатных стекол непрерывно возрастали (по Кордесу) несмотря на то, что сами ионы могли при этом занимать положения с различным координационным числом.

Армянский педагогический институт
им. Х. Абовяна

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило 21 I 1958

Վ. Պ. Պետրոսյան

ԵՐԿՎԱԼԵՆՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՈՍՖՈՐԱՅԻՆ ԱՊԱԿՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կորդեսը և Դլադկովը ցույց են տվել, որ Zn, Mg և Be -ի իոններ պարունակող երկկոմպոնենտ ֆոսֆատային ապակիներում հող-ալկալիական մետաղների իոնները խորող են մտնել ապակու կառուցվածքային ցանցի մեջ:

Հետաքրքիր էր հետազոտել ոչ միայն Be, Zn և Mg-ի, այլև Pb, Ba և Ca-ի իոններ պարունակող ֆոսֆատային ապակիների էլեկտրական հատկությունները:

Ինչպես ցույց տվեցին ապակիների (աղյուսակ 1) փորձնական հետազոտությունների արդյունքները, ֆոսֆատային ապակիների դիէլեկտրական կորուստների անկումը և էլեկտրահաղորդականությունը փոքրանում են երկվալենտ մետաղների օքսիդների կոնցենտրացիան մեծանալու հետ՝ ընդհուպ մինչև MeP_2O_6 բաղադրությունը:

Այս փորձնական տվյալները կարելի է բացատրել ոչ թե ապակու կառուցվածքային ցանցի մեջ մտնելու առանձին իոնների ընդունակությամբ (ըստ Կորդեսի), այլ նրանով, որ իրականացում է ֆոսֆատային ապակու ապապոլիմերացված ցանցի առկալության շնորհիվ թթվածնի ատոմների նկատմամբ իրենց նվազագույն կոորդինացիայի մեջ մտնելու հող-ալկալիական իոնների ձգտումը:

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Петросян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 315 (1957).
2. В. П. Петросян, Информационный бюллетень ВНИИС 4, (1957)
3. E. Kordes, W. Vogel, R. Teterowsky, Z., Elektrochem., 57, 282 (1953).
4. В. В. Тарасов, ЖТФ, 27, 1521 (1947).
5. В. П. Петросян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 247 (1957).
6. D. W. Morey, The Properties of Glass. New-York, 1954.
7. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, Москва—Ленинград, 1950, стр. 49.