ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԴԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XII, № 2, 1959 Химические науки

Б. П. Петросян

К вопросу о природе диэлектрических потерь в неорганических стеклах

Добавление окислов различных металлов в стекла может вызвать самые существенные изменения их свойств. Если ионы металлов не входят в структурный каркас стекла, то, участвуя в процессе поляризации стекла, они вызывают диэлектрические потери.

Изучению природы диэлектрических потерь в области частот от 50 до 10^{10} *гц* посвящена обширная литература, однако этот вопрос не нашел пока достаточного разрешения.

В области низких температур угол диэлектрических потерь ($tg\delta$) во многих стеклах [1,2] не зависит от температуры при высоких частотах.

Одни исследователи полагают, что независимость угла диэлектрических потерь от температуры при средних и высоких (до 10^6 *гц*) частотах является характерной для аморфных структур и связана с какими-то структурными преобразованиями [3]. Другие исследователи считают, что низкотемпературные диэлектрические потери связаны с образованием кратковременных дипольных комплексов [4].

Угол диэлектрических потерь в стеклах возрастает с увеличением частоты (до 10^{10} *гц*). Природа этих потерь в области сверхвысоких частот объясняется вступлением ионов в резонансное колебательное движение с электрическим полем [5]. Тем не менее механизм возникновения резонансных диэлектрических потерь в стеклах пока не рассмотрен.

В настоящей работе проводится исследование угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости некоторых фосфатных стекол в области частот от 10^3 до 2×10^6 *гц* в температурной области от 85 до 450°К, а также делается попытка более детального рассмотрения механизмов потерь в области высоких и сверхвысоких частот.

Экспериментальные результаты

Исследования частотной зависимости угла диэлектрических потерь в неорганических стеклах показали, что на кривых зависимости $tg\delta$ от частоты *(f)* в области радиочастот наблюдается минимум, а с дальнейшим увеличением частоты $tg\delta$ возрастает и становится больше, чем при звуковых частотах [6].

Нейвис и Грин [7] измерили $tg\delta$ и ε стекол 104 различных

составов при $\lambda=10$ и 3 *см* при комнатной температуре, а Боргнисом [8] были получены $tg\delta$ стекол пяти составов при $\lambda=14$ *см* и температурах 20, 250 и 350°С. Угол диэлектрических потерь в стеклах при этом возрастает с температурой.

В таблице 1 приводятся данные, полученные Нейвисом и Грином для двух составов стекол: № 1—50 мол % BaO и 50% P_2O_5; № 2—30 мол % CaO и 70% P_2O_5—при частотах 3×10^9 и 10^{10} *гц* при комнатной температуре, а также наши данные по стеклам этих составов при частотах 10^3 и 10^6 *гц* и той же температуре.

Таблица 1

Номера стекол	$10^4 \cdot tg\delta$			
	10^3 *гц*	10^6 *гц*	3×10^9 *гц*	10^{10} *гц*
1	42	48	79	97
2	—	38	61	78

Из таблицы видно, что увеличение частоты поля до 10^{10} *гц* приводит к значительному возрастанию $tg\delta$.

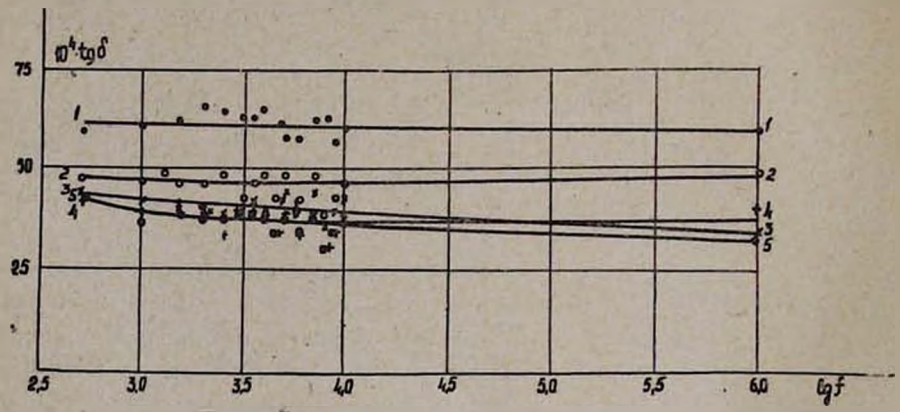

Рис. 1. Зависимость $tg\delta$ от lgf стекол состава MeP_2O_6, где Me=1) Pb, 2) Ba, 3) Ca, 4) Zn, 5) Mg, при комнатной температуре.

Видно также, что при переходе в область сверхвысоких частот вступает в действие новый механизм потерь, отличный от механизма, вызывающего потери при радиочастотах.

Отметим здесь, что Стевелсом [9] при частоте порядка 10^9 *гц* был получен максимум кривой $tg\delta=u(f)$ в фосфатном стекле, состав которого, к сожалению, не приводится в указанной работе.

В силикатных стеклах, по мнению Стевелса, такой максимум должен лежать в области 10^{11}—10^{12} *гц*, пока еще недоступной для измерений.

Изменение частоты в области звуковых частот не приводит к заметному изменению $tg\delta$ в бесщелочных стеклах. На рисунке 1 приводятся кривые зависимости $tg\delta$ от lgf стекол состава 1 $MeO \cdot 1P_2O_5$

или MeP_2O_6, где Me=1) Pb, 2) Ba, 3) Ca, 4) Zn, 5) Mg, в области от $0{,}5\times10^3$ до 2×10^6 *гц* при комнатной температуре.

По-видимому, такая зависимость $tg\delta$ от lgf объясняется тем, что введение ионов двухвалентных металлов в стекла не приводит к значительному разрыхлению структуры стекла. Последнее обстоятельство наглядно проявляется в щелочных стеклах.

На рисунке 2 приводятся кривые зависимости $tg\delta$ от lgf стекол составов: № 3—1 $Na_2O\cdot0{,}5\,Al_2O_3\cdot2{,}5\,P_2O_5$; № 4—0,5 $Na_2O\cdot0{,}75\,Al_2O_3\cdot2{,}25$

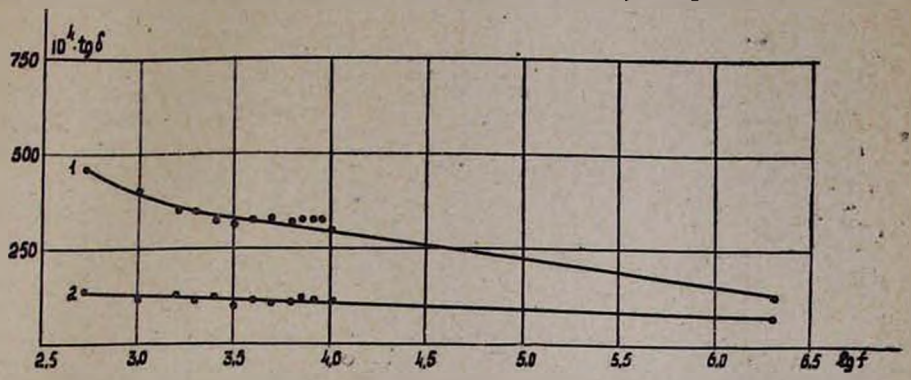

Рис. 2. Зависимость $tg\delta$ от lgf стекол составов: 1) 1 $Na_2O\cdot0{,}5\,Al_2O_3\cdot2{,}5\,P_2O_5$ и 2) 0,5 $Na_2O\cdot0{,}75\,Al_2O_3\cdot2{,}25\,P_2O_5$ при комнатной температуре.

P_2O_5. В стекле № 4 меньше концентрация окисла натрия и больше содержание глинозема. Оба фактора укрепляют структурную сетку стекла, поэтому $tg\delta$ в стекле № 4 почти не зависит от lgf, тогда как $tg\delta$ в стекле № 3 заметно уменьшается с увеличением частоты.

На рисунках 3 и 4 приводятся кривые зависимости $tg\delta$ в стеклах № 3 и 4 при 10^3, 10^4 и 2×10^6 *гц*. При сравнении обоих рисунков прежде всего при всех исследованных частотах наблюдается большая скорость возрастания угла диэлектрических потерь с температурой в стекле с большим содержанием окисла щелочного металла, чем в стекле с меньшей концентрацией Na_2O. Такое же явление обнаруживается при сравнении кривых температурных зависимостей диэлектрической проницаемости этих стекол при тех же частотах (рис. 5 и 6).

Из рисунков 3 и 4 видно, что в области низких температур (ниже 200°К) угол диэлектрических потерь в исследованных стеклах не зависит ни от температуры, ни от частоты. Аналогичное можно заметить и на рисунках 5 и 6.

Из рисунков 3—6 также можно обнаружить, что $tg\delta$ и ε стекол тем больше зависят от частоты поля, чем выше температура и концентрация окисла натрия в стекле.

Таким образом, полученные результаты говорят о том, что если изменить частоту поля до 10^6 *гц*, то угол диэлектрических потерь либо уменьшается в щелочных фосфатных стеклах, либо слабо зависит от частоты в малощелочных или бесщелочных стеклах при ком-

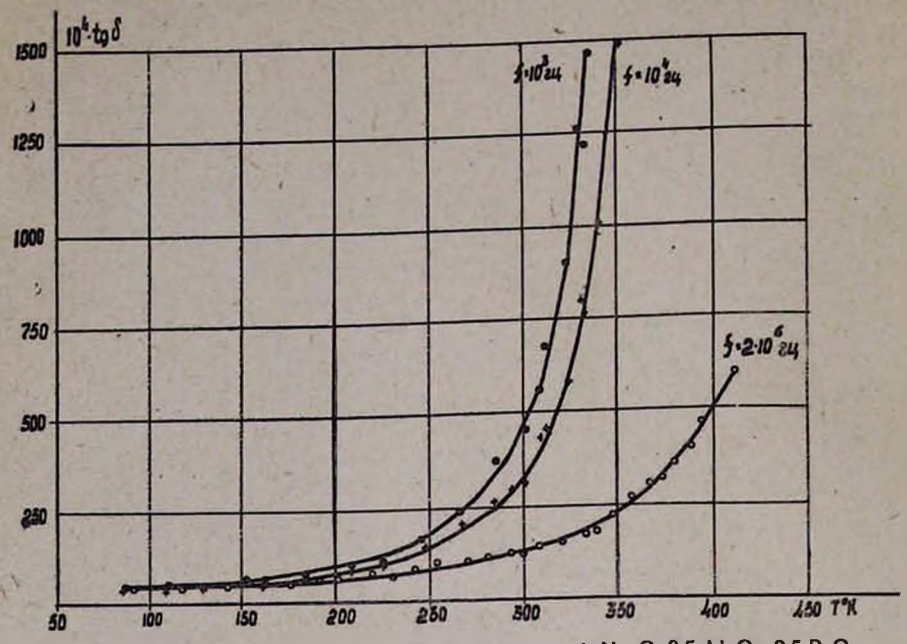

Рис. 3. Зависимость $tg\delta$ от T°K стекла состава 1 $Na_2O \cdot 0{,}5\,Al_2O_3 \cdot 2{,}5\,P_2O_5$ при частотах $f=10^3$, 10^4 и $2\cdot10^6$ *гц*.

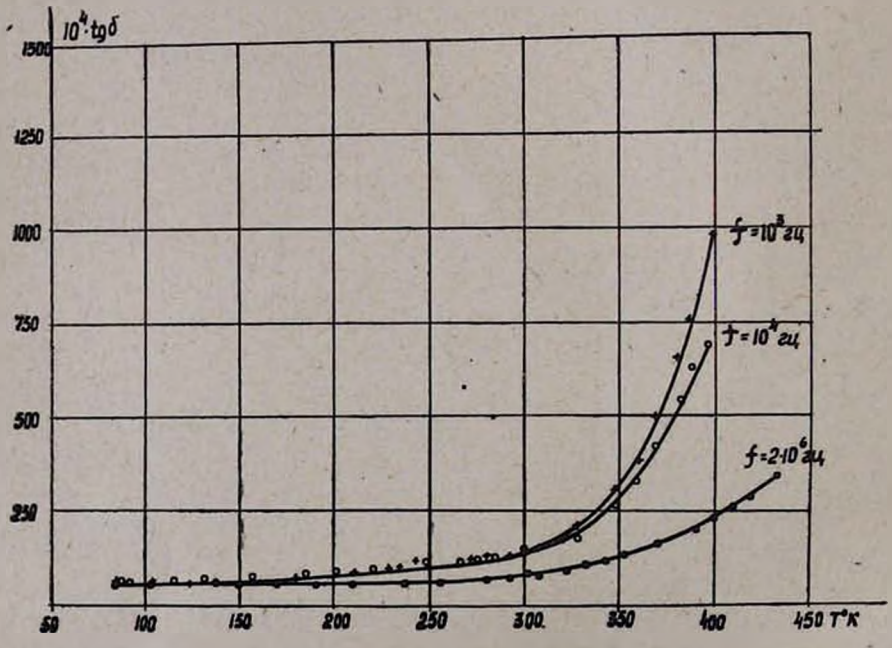

Рис. 4. Зависимость $tg\delta$ от T°K стекла состава $0{,}5\,Na_2O \cdot 0{,}75\,Al_2O_3 \cdot 2{,}25\,P_2O_5$ при $f=10^3$, 10^4 и $2\cdot10^6$ *гц*.

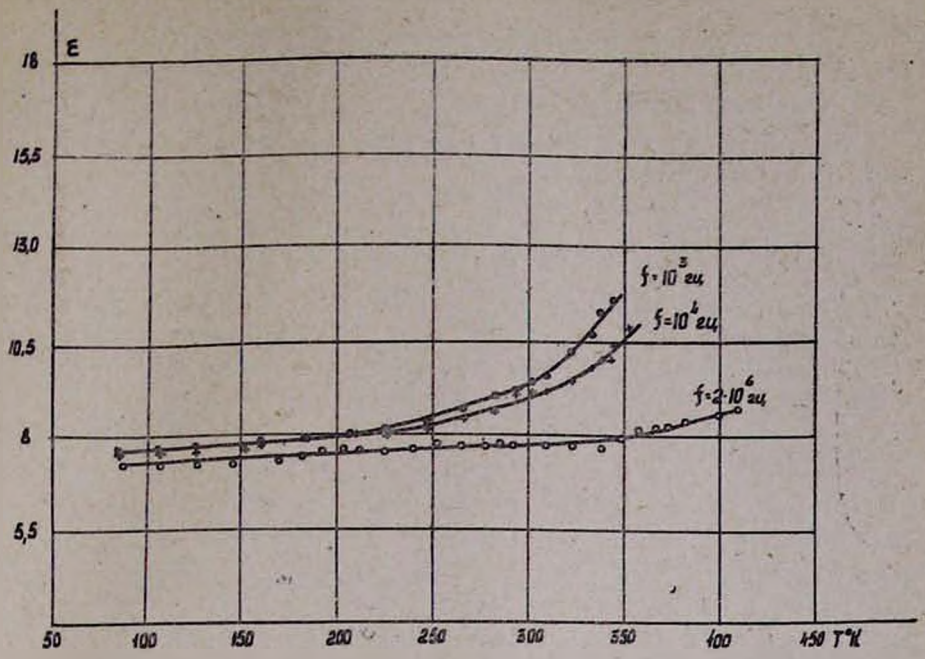

Рис. 5. Зависимость ε от T°K стекла состава 1 $Na_2O \cdot 0{,}5\,Al_2O_3 \cdot 2{,}5\,P_2O_5$ при частотах $f=10^3$, 10^4 и $2 < 10^6$ *гц*.

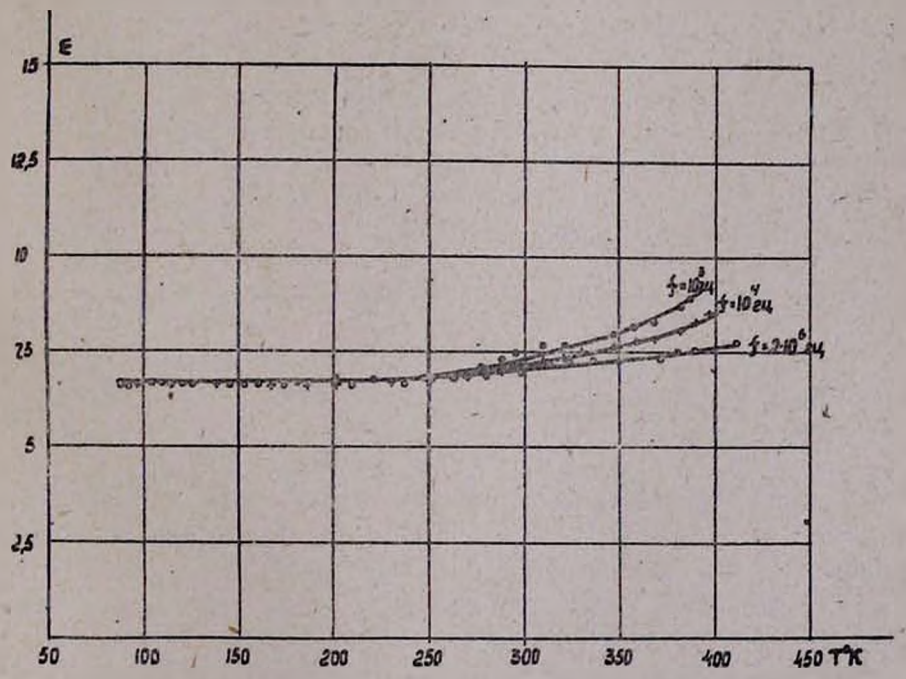

Рис. 6. Зависимость ε от T°K стекла состава 0,5 $Na_2O \cdot 0{,}75\,Al_2O_3 \cdot 2{,}25\,P_2O_5$ при частотах $f=10^3$, 10^4 и 2×10^6 *гц*.

натной температуре. Дальнейшее увеличение частоты поля до 10^{10} *гц*, как известно из литературы, приводит к возрастанию tgδ в стеклах.

Кроме того, в области низких температур (ниже 200°К) угол диэлектрических потерь в фосфатных стеклах мало зависит от температуры и частоты поля.

Обсуждение результатов

В нашей работе обращается внимание на указанные выше экспериментальные факты по диэлектрическим потерям в стеклах в области низких температур и частот от 10^3 до 10^6 *гц*, а также в области сверхвысоких частот и при комнатной температуре, потому что, как нам представляется, оба указанных вида потерь обусловлены одним и тем же механизмом с различными формами проявления. В обоих случаях из всех видов поляризаций будут успевать устанавливаться лишь поляризации электронного и ионного смещений. Все остальные виды поляризаций, в частности тепловая ионная поляризация, проявляются весьма слабо. Действительно, как видно из рисунков 3—6, tgδ и ε стекол не зависят ни от частоты, ни от температуры.

Правда, Богородицкий и Фридберг в недавней работе [6], пользуясь новой методикой измерения tgδ и ε стекол, проверили в области температур ниже 200°К результаты своих предыдущих работ и нашли, что для некоторой области температур независимость угла диэлектрических потерь от температуры для большинства стекол не оправдывается.

Конечно, с улучшением методики исследований угла диэлектрических потерь в стеклах будет возможным обнаруживать даже незначительное участие ионов в тепловой ионной поляризации, но в области низких температур вряд ли возможно существование релаксации ионов. Именно отсутствием релаксационного механизма диэлектрических потерь в стеклах в области низких температур, на наш взгляд, можно объяснить независимость tgδ от температуры в области 10^3—10^6 *гц*.

Устранение действия тепловой ионной поляризации в диэлектрических потерях возможно не только снижением температуры, но и увеличением частоты до 10^{10} *гц*.

Связь иона-модификатора с окружающей средой носит электростатический характер [10, 11]. Равновесие иона устанавливается в том случае, когда силы притяжения, к которым относятся, помимо кулоновских сил взаимодействия противоположно заряженных частиц, и поляризационные силы, уравновешиваются силами отталкивания электронных оболочек частиц. В том случае, когда устраняется возможность переброса ионов из одной потенциальной ямы в другую, каждый из таких ионов будет совершать гармонические колебательные движения относительно атомов кислорода. Таким образом, движение иона, „запертого" в потенциальную яму, представляет собой

колебания осциллятора, энергия которого частично расходуется на излучение. Колебания такого осциллятора происходят без затухания, так как он получает добавочную энергию от окружающей среды в виде тепловой энергии.

Если поместим стекло в электрическое поле частоты f, то ионы будут совершать вынужденные колебания. Вынуждающей силой в этом случае будет действие электрического поля, вынужденными смещениями — смещение ионов относительно своего положения равновесия. Колебания будут, очевидно, совершаться с той же частотой, с какой меняется напряженность электрического поля. Возникновение диэлектрических потерь в стеклах при этом может быть обусловлено тем, что ион, вступивший в резонансное колебательное движение в поле сверхвысокой частоты, совершает при каждом смещении определенную работу на преодоление сил взаимодействия с окружающей средой. Так как любые смещения ионов относительно своего положения равновесия будут вызывать силы возмущения со стороны окружающей среды, то допустимо, что движение иона происходит в вязкой среде с преодолением сил трения, зависящих как от размеров иона и характера сил его связи с окружающими атомами кислорода, так и от скорости его движения.

Если не учитывать расходования части энергии иона на преодоление сил трения, то разность фаз между вынуждающей силой и вынужденными смещениями равна нулю, так как ион будет успевать следовать за изменением поля. Максимальное смещение ионов при этом должно наблюдаться при частоте внешнего поля, равной собственной частоте колебания ионов, амплитуда колебаний должна стремиться к бесконечности.

Однако можно полагать, что в любом веществе исключена возможность существования подобного рода колебаний частиц. Поэтому колебания ионов в стекле в элекрическом поле сверхвысокой частоты происходят с затратой части энергии иона на преодоление сил взаимодействия с окружающей средой или сил трения. Следует заметить, что разность фаз между вынуждающей силой (полем) и вынужденными смещениями (полной поляризацией, состоящей только из поляризации электронного и ионного смещений) представляет собой величину угла диэлектрических потерь в стекле.

Можно представить, что при совершении вынужденных колебаний частотой f ион должен излучать электромагнитную энергию, однако такое излучение затухает со временем по экспоненциальному закону и не играет существенной роли в общем процессе затухания.

Таким образом, пренебрегая энергией рассматриваемого нами осциллятора за счет излучения электромагнитной энергии в поле того же порядка частоты, что и собственная частота колебаний ионов-модификаторов f_0, мы допускаем, что основная часть затухания колебаний происходит за счет совершения работы против сил сопротивления окружающей среды (ближайших атомов кислорода).

Если обозначить через β коэффициент затухания, то разность фаз (δ) между поляризацией и полем выражается следующей формулой:

$$\operatorname{tg}\delta = -\frac{\beta \cdot f}{\pi(f_0^2 - f^2)}.$$ Минус указывает, что поляризация отстает по фазе от поля.

Вынужденные колебания будут обладать максимальной амплитудой и максимальным значением $\operatorname{tg}\delta$ при частоте

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{2(2\pi^2 f_0^2 - \beta^2)}$$

Из этой формулы можно сделать два вывода:

1) Резонансный максимум угла диэлектрических потерь в стеклах должен наблюдаться при частотах внешнего поля, меньших собственных частот колебаний ионов стекла. Чем больше сопротивление среды колебанию ионов (т. е. чем больше коэффициент затухания β), тем при меньших частотах должен наблюдаться резонансный максимум угла диэлектрических потерь в стеклах.

2) Возрастание температуры образца, когда стекло находится в затвердевшем состоянии, по-видимому, приведет к уменьшению собственной частоты колебания ионов, так как при этом уменьшится коэффициент упругой связи k (напомним, что $f_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$). Изменение же β с температурой не будет существенно влиять на величину $2(2\pi^2 f_0 - \beta^2)$; поэтому с возрастанием температуры образца резонансный максимум угла диэлектрических потерь должен смещаться в область меньших частот.

В теории релаксационных диэлектрических потерь отмечается и подтверждается опытным путем иная картина. Релаксационный максимум угла диэлектрических потерь смещается в область более высоких частот с возрастанием температуры, так как при этом подвижность ионов возрастает.

По указанным данным можно установить характер какого-либо максимума кривой $\operatorname{tg}\delta = u(T)$ для неорганических стекол.

Полагая из данных Нейвиса и Грина, что величина $\operatorname{tg}\delta$ при увеличении частоты до 10^{11} или 10^{12} *гц* для стекол указанных в настоящей работе составов достигнет порядка 1, найдем:

$$\beta = \frac{2\pi f_0}{\sqrt{\operatorname{tg}^2\delta + 2}} \approx 1{,}2\pi f_0.$$

Тогда резонансный максимум $\operatorname{tg}\delta$ должен был для этих стекол наблюдаться при частоте $f_{max} = 0{,}6 f_0$. Для большинства стекол резонансный максимум диэлектрических потерь должен лежать в области $10^{11} - 10^{12}$ *гц*, пока еще недоступной для измерений.

Собственные частоты колебаний ионов-модификаторов можно вычислить из данных, указанных ранее [1].

Таким образом, результаты исследований резонансных диэлектрических потерь в неорганических стеклах показали, что они должны наблюдаться при частотах, меньших собственных частот колебаний ионов-модификаторов относительно атомов кислорода. Увеличение температуры образца стекла должно приводить к смещению резонансного максимума кривой $tg\delta = u(f)$ в область более низких частот.

Какие же процессы могут возникнуть в стекле при частотах электрического поля 10^3—10^6 *гц* в области низких температур?

Маловероятным, на наш взгляд, является возникновение структурных преобразований, поскольку область независимости $tg\delta$ распространяется почти на 100—150°. Кроме того, в этой области частот уже не могут возникнуть вынужденные колебания ионов-модификаторов, так как их собственные частоты колебания (10^{11}—10^{13} *сек*$^{-1}$) во много раз превосходят частоту внешнего электрического поля. С каждым изменением направления поля ионы успеют совершить 10^8—10^6 колебаний, прежде чем вновь изменится направление поля. Однако с каждым изменением направления поля ионы получают импульс, увеличивающий их амплитуду до некоторой величины. Так как ионы успевают совершить 10^8—10^6 колебаний, то их энергия уменьшается за счет излучения электромагнитной энергии, но это затухание будет происходить достаточно медленно. Действительно, подсчет времени релаксации для ионов натрия, колеблющихся относительно ионов кислорода, показал, что оно равно примерно 1,8 секундам. За такое время энергия колебания иона уменьшится в „e" раз; поэтому в промежуток времени от 10^{-3} до 10^{-6} секунд (равный периоду колебания поля) ион не успеет приобрести энергию, соответствующую энергии теплового движения — КТ, а его амплитуда не достигнет величины, равной амплитуде колебания ионов без поля. Это фактически означает, что поляризация смещения ионов в стекле не успеет установиться, что, несомненно, приведет к разности фаз между поляризацией и полем.

Таким образом, в области низких (ниже 250°К) температур и частот порядка 10^3—10^6 *гц* наличие угла диэлектрических потерь обусловлено, по-видимому, электромагнитным излучением осциллятора (колеблющимися вокруг атомов кислорода ионами натрия).

Выводы

1. Исследована температурная зависимость $tg\delta$ и ε некоторых фосфатных стекол при 10^3, 10^4 и 2×10^6 *гц* в широкой области температур (от 85 до 450°К).

2. На кривых $tg\delta = u(T)$ наблюдается область независимости угла диэлектрических потерь от температуры, что объясняется излучением электромагнитной энергии колеблющимися ионами в стекле.

3. При сравнении значений tgδ при частотах 10^3—10^6 *гц* для некоторых фосфатных стекол с известными из литературы данными угла диэлектрических потерь при частотах 3×10^9 и 10^{10} *гц* при комнатной температуре обнаружено значительное возрастание tgδ с увеличением частоты в области сверхвысоких частот. Полученные факты объясняются вынужденными колебаниями ионов в стекле в электрическом поле.

ФНИИ при Армэлектрозаводе

Поступило 9 II 1959

Վ. Պ. Պետրոսյան

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ ԴԻԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԿՈՐՈՒՍՏՆԵՐԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ՀԱՐՑԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ներկա աշխատանքում փորձ է արվում բացատրել կորուստները ապակիներում՝ ցածր ջերմաստիճաններում և բարձր հաճախականությունների, ինչպես և գերբարձր հաճախականությունների ժամանակ նշված երկու տիպի կորուստները, մեր կարծիքով, առաջ է բերում էլեկտրական դաշտի լարվածության վեկտորից իոնների տեղաշարժի բնեռացման հետ ուշացը։

Առաջին դեպքում կորուստները առաջ է բերում, ըստ երևույթին, (իոն-մոդիֆիկատորների) օսցիլյատորի էլեկտրա-մագնիսական ճառագայթումը, երկրորդ դեպքում նրանք պայմանավորվում են ապակու մեջ էլեկտրական դաշտում իոնների ստիպողական տեղաշարժով՝ շրջապատող մասնիկների հետ փոխազդեցության որոշակի ուժերի հաղթահարումով։

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. П. Петросян*, Изв.АН АрмССР, СХН 10, 315 (1957).
2. *Н. П. Богородицкий* и *И. Д. Фридберг*, ЖТФ 7, 18 (1937).
3. *Г. И. Сканави*, Физика диэлектриков. ГИТТЛ, Москва-Ленинград, 1949.
4. *Р. Л. Мюллер*, ЖТФ 25, 1556 (1955).
5. *Г. И. Сканави*, ЖТФ 9, 612 (1939).
6. *Н. П. Богородицкий* и *И. Д. Фридберг*, ЖТФ 26, 1884 (1956).
7. *L. Navias, Green*, J. Am. Ceramic. Soc. 29, 267 (1946).
8. *В. А. Иоффе*, ЖТФ 24, 611 (1946); a) *F. Borgnis*, Helv. Phys. Acta 22, 144 (1949).
9. *J. M. Stevels*, J. Soc. Glass. Techn. 34, 80 (1950).
10. *В. П. Петросян*, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 6 (1958).
11. *В. П. Петросян*, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 1 (1959).