

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ОКИСЛОВ И ГАЛОИДНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ**

А. А. ВОРОБЬЕВ и А. П. НАХОДНОВА

Современные электроизолирующие материалы настолько дифференцировались по своим показателям и свойствам, что рациональное применение их стало возможным только при глубоком изучении их физико-химических и технологических особенностей. В этой связи изучение свойств вещества в связи с составом и положением элементов, образующих соединения в системе Д. И. Менделеева, приобретает не только теоретический интерес, но и большое практическое значение.

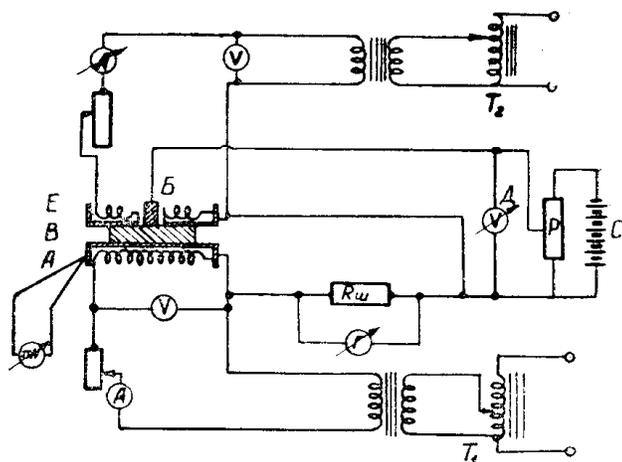
В связи с тем, что окислы металлов II группы нашли широкое применение при производстве оксидных катодов, керамических электроизолирующих материалов, радиофарфора и высокочастотной керамики, представляет интерес проследить закономерности изменения электрических свойств для простейших соединений элементов группы системы Д. И. Менделеева.

Относительно физико-химических свойств соединений элементов II группы известно, что в ряду бериллия, магния, кальция, стронция и бария происходит закономерное изменение свойств окислов и их гидратных соединений. По мере возрастания атомного номера иона металла наблюдается снижение температуры плавления и увеличение теплоты гидратации окисей, возрастание растворимости и постоянной диссоциации их гидратных соединений. В близкой связи с размерами ионов металлов находится плотность, теплота сублимации, энергия диссоциации, величина изобарного потенциала и энтропии окислов металлов II группы. Непосредственно от радиусов, валентности и числа частиц в молекуле зависит энергия кристаллической решетки.

Электрические свойства соединений элементов II группы в литературе почти не освещены. Имеются работы, которые представляют собою отдельные, не связанные друг с другом исследования удельной электропроводности некоторых окислов металлов II группы и их смесей. Отсутствие систематических измерений в одинаковых условиях не позволяет сделать выводов о зависимости электропроводности от состава соединения и энергии освобождения ионов в решетке. В связи с этим нами были поставлены измерения температурной зависимости удельной электропроводности окислов бериллия, магния, кальция, стронция, бария, цинка, фторидов и хлористых соединений кальция, стронция, бария и произведены сопоставления с энергией кристаллической решетки.

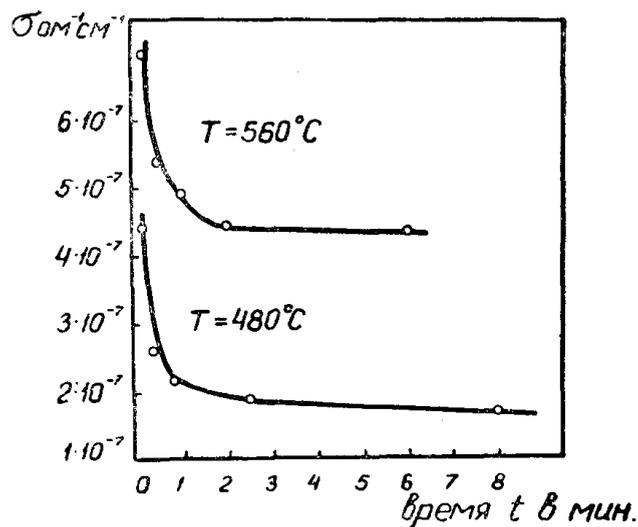
Изучение удельной электропроводности проводилось на спеченных поликристаллических образцах, изготовленных из „химически чистых“ препаратов. Образцы имели форму дисков диаметром 10 мм, толщиной 0,35—0,8 мм. Прокаливание образцов проводилось в силиковой печи в течение 2 часов в воздухе при одинаковой относительной температуре спекания. Отношение температуры спекания к температуре плавления для окислов составляло примерно 0,46, для галогидных соединений — 0,65. Окись бария, образующая на воздухе устойчивое перекисное соединение, прокаливалась в вакууме. Плотность образцов относительно плотности монокристаллов вещества составляла 65—75%. Образцы, подлежащие испытанию, шлифовались, затем на них наносились платиновые электроды методом теплового распыления.

Изучение температурной зависимости электропроводности проводилось в вакууме при $P=10^{-5}$ мм рт. ст. на постоянном токе по схеме, приведенной на фиг. 1. Образец зажимался между двумя плоскопараллельными электродами, снабженными нагревательными элементами и охранным кольцом. Измеряемый ток определялся гальванометром, максимальная чувствительность которого составляла 6×10^{-8} а/мм. Температура образца измерялась термопарой, приваренной к одному из электродов. Измерения проводились при напряженности поля 2,5—75 в/см.

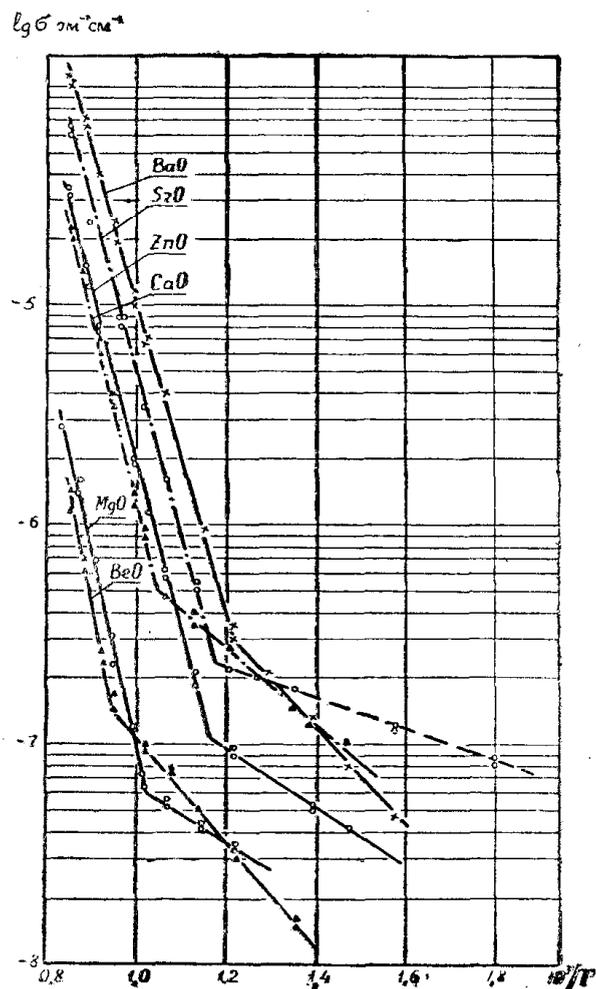


Фиг. 1. Электрическая схема измерения электропроводности

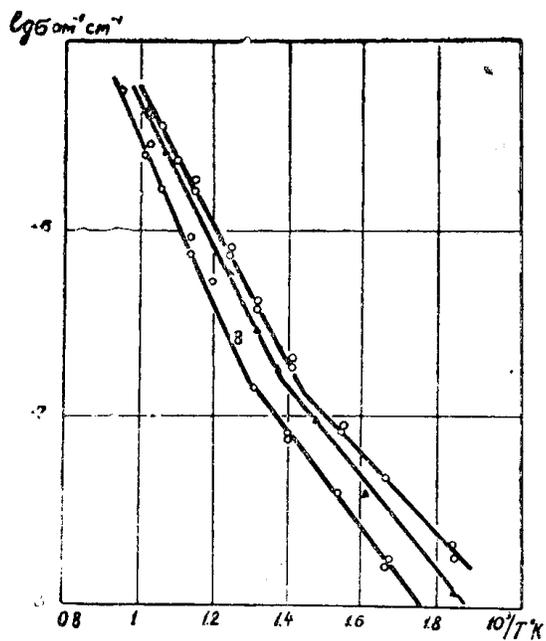
При прохождении тока через образец наблюдалось спадание тока со временем (фиг. 2). Электропроводность измерялась по установившемуся току через 6—7 минут после наложения напряжения. Результаты эксперимента показали, что для всех рассматриваемых соединений наблюдается обычное при ионной проводимости увеличение электропроводности с температурой. Для данной температуры электропроводность окислов возрастает при переходе от окиси бериллия к окиси бария (фиг. 3). Подобный характер изменения электропроводности наблюдался и в группе галогидных соединений кальция, стронция, бария (фиг. 4, 5). В качестве исключения отметим хлористый стронций, у которого величина удельной электропроводности несколько больше, чем у хлористого бария. В этой связи следует отметить, что тип кристаллической решетки и кристаллографическая система хлористого стронция отлична от хлористого бария и хлори-



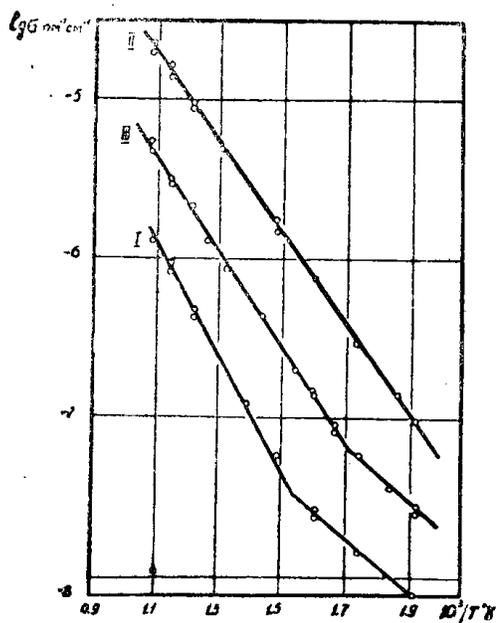
Фиг. 2. Зависимость удельной электропроводности от времени для фтористого кальция



Фиг. 3. Зависимость логарифма удельной электропроводности окислов металлов 2 группы от $1/T$



Зависимость логарифма электропроводности от $1/T$ для фтористых соединений щелочно-земельных металлов.
 Верхняя кривая — фтористый кальций.
 Средняя кривая — фтористый стронций.
 Нижняя кривая — фтористый барий



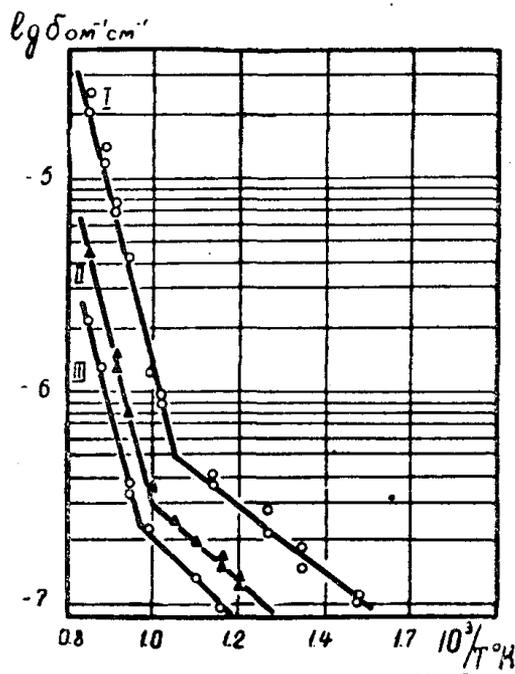
Фиг. 5. Зависимость логарифма электропроводности от $1/T$ для хлористых соединений щелочно-земельных металлов.
 I. Хлористый кальций, II. Хлористый стронций, III. Хлористый барий

стого кальция. По-видимому, этим фактором обуславливается наблюдаемое отклонение величины удельной электропроводности для хлористого стронция.

Линейная зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры имеет излом. Наклон прямых логарифма электропроводности как функции обратной температуры при низких и высоких температурах различен, что указывает на наличие носителей тока с разной энергией активации. Из наклона прямых вычислялись значения энергии активации носителей тока. В области высоких температур энергия активации изменяется соответственно энергии кристаллической решётки вещества. Наибольшее значение энергии активации в области высоких температур имеет окись бериллия (2,14 эв) и наименьшее — окись бария (1,38 эв). В низкотемпературной области энергия активации для всех соединений значительно меньше, чем в высокотемпературной, и для окислов колеблется в пределах 0,15—0,48 эв. Закономерности в изменении величины энергии активации носителей тока для данной области не наблюдается. Связано это, по-видимому, с тем, что в области низких температур электропроводность обуславливается в основном наличием примесей в образце.

Исследовалась зависимость электропроводности от напряжённости поля. Опыты показали, что в области слабых полей (2,5—75 в/см) электропроводность рассматриваемых соединений возрастает с повышением напряженности поля. Измерения проводились в полях, где наблюдались относительно небольшие отклонения от закона Ома.

Так как измерения электропроводности проводились на пористых поликристаллических образцах, то нами изучалось влияние плотности образцов на величину удельной электропроводности. Для этого изготовлялись образцы, относительная плотность которых изменялась в пределах 30—70%. Результаты опытов показали, что с увеличением плотности образца величина удельной электропроводности возрастает (фиг. 6). Кривые логарифма электропроводности в зависимости от обратной температуры для образцов с различной плотностью располагаются относительно друг друга почти параллельно. Значения энергии активации, вычисленные из наклона кривых для образцов с различной плотностью, практически не изменяются.



Фиг. 6. Зависимость логарифма электропроводности от $1/T$ для окислов бериллия, цинка на прямом (▲) и обратном (○) ходе.

Выводы

1. Электропроводность спеченных образцов из окислов и галоидных соединений металлов второй группы возрастает по экспоненциальному закону, характерному для ионной проводимости.

2. В равных условиях опыта электропроводность соединений возрастает с уменьшением энергии кристаллической решетки вещества.

3. Значения энергии активации носителей тока закономерно снижаются с уменьшением энергии кристаллической решетки вещества.

4. В низкотемпературной области электропроводность простейших соединений элементов II группы и энергия активации не имеют ясно выраженного закономерного хода и, по-видимому, зависят от наличия примесей в испытуемом образце.

5. Электропроводность и энергия активации связаны с основными химическими характеристиками вещества и определяются энергией кристаллической решетки как для соединений, имеющих общий анион, так и для соединений, у которых происходит последовательная замена одного иона металлоида другим большего радиуса.

Таблица 1

Оксиды	Энергия решетки в ккал /g моль по Борну	Энергия активации в эв	
		высокотемпературная	низкотемпературная
BeO	—	2,143	0,480
MgO	938	1,954	0,235
CaO	831	1,724	0,356
SrO	766	1,502	0,146
BaO	727	1,379	0,460
ZnO	977	1,597	0,297
CaF ₂	—	0,87	0,54
SrF ₂	—	0,80	0,58
BaF ₂	—	0,72	0,41
CaCl ₂	513	0,70	0,38
SrCl ₂	—	0,57	—
BaCl ₂	452	0,60	0,36

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А. и Завадовская Е. К. Изв. Томского политехн. ин-та 71, 3, 1952.
2. Завадовская Е. К. Изв. Томского политехн. ин-та, 73, 15, 1952.
3. Флексер В. Электропроводность неметаллических кристаллов. ОНТИ, Общетеχνич. литературы, 1936.
4. Шукарев С. А. Вестник Ленинградского университета, № 11, 127, 1954
5. Stöckmann, T. Zs. f. Phys. 127, 163, 1950.
6. Lempiévi, A. Proc. Phys. Soc. 66, 281, 1953.
7. Hauffe, K., Tränckler L. Zs. f. Phys. 136, 166, 1953.
8. Pell E, Phys. Rev. 87. 457. 1952.
9. Brentano C. M., Loidberg L. Phys. Rev. 94, 56, 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_{pr}
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