

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ В СВЯЗИ С ЭНЕРГИЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

А. П. НАХОДНОВА

Электрические свойства щелочно-галогидных соединений [1, 2, 3] определяются положением элементов, образующих соединение, в таблице Д. И. Менделеева и внешними условиями.

В соединениях элементов I группы при переходе от Na к K и далее наблюдается закономерное изменение энергии кристаллической решетки для окислов, сульфидов и галогенидов.

Уменьшение энергии связи в соединениях элементов I группы сопровождается увеличением удельной электропроводности, диэлектрических потерь и понижением электрической прочности.

В связи с этим возникает вопрос, не определяются ли энергией взаимодействия ионов в решетке основные термодимические и электрические свойства вещества. Для решения этого вопроса представляет интерес проследить закономерности изменения электрических свойств для ионных соединений элементов II группы.

Известны исследования [5, 6, 7, 8, 9, 10] температурной зависимости электропроводности окислов металлов II группы при нарушении стехиометрического состава, наличии примесей чужеродных атомов и пр. Отсутствие систематических измерений в одинаковых условиях не позволяет сделать выводы о зависимости удельной электропроводности окислов металлов II группы от энергии освобождения ионов в решетке (табл. 1). На

Т а б л и ц а 1

Окислы	MgO	CaO	(Sr,Ba)O	BaO	ZnO
Энергия активации в эв	4,4—4,6 (1000—1500° C) и 0,3—0,5 (ниже 1000° C)	0,95—1,5 (900—500° C)	1,9—0,7 (900—400° C) и 0,24—0,07 (400° C)	2,2—2,6 (560—130° C)	0,6 (700—20° C) 0,209—0,24 (200° C)
Вычисления проводились по формуле	$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Phi}{2kT}}$	$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Phi}{kT}}$	$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Phi}{kT}}$	$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Phi}{2kT}}$	$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Phi}{kT}}$
Температурная зависимость проводимости в $ом^{-1} см^{-1}$	$10^{-7} - 10^{-11}$	$10^{-2} - 10^{-7}$	$10^{-2} - 10^{-9}$	$10^{-5} - 10^{-7}$	$1 - 10^{-6}$
По данным	[6]	[7]	[8]	[9]	[5, 10]

основании этого нами были поставлены измерения температурной зависимости электропроводности, диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ окислов металлов II группы и галогидных соединений щелочно-земельных металлов, а также произведены сопоставления с энергией кристаллической решетки.

Методика эксперимента

Изучение удельной электропроводности, ϵ и $\text{tg } \delta$ проводилось на спеченых поликристаллических образцах из химически чистых материалов. Образцы имели форму дисков диаметром 10—16 мм и толщиной 0,35—0,8 мм. Прокаливание образцов проводилось в силитовой печи в течение 2 часов при одинаковой, для данного класса химических соединений, относительной температуре спекания. Для окислов $\frac{T^{\circ}\text{C спекания}}{T^{\circ}\text{C плавления}} \approx 0,46$; для галогидных соединений Ca, Sr и Ba — 0,65.

Плотность полученных поликристаллических образцов (относительно удельного веса вещества) составляла 65—75%. На образцы, предназначенные для изучения электропроводности, наносились платиновые электроды методом теплового распыления. При изучении ϵ и $\text{tg } \delta$ наносились серебряные электроды.

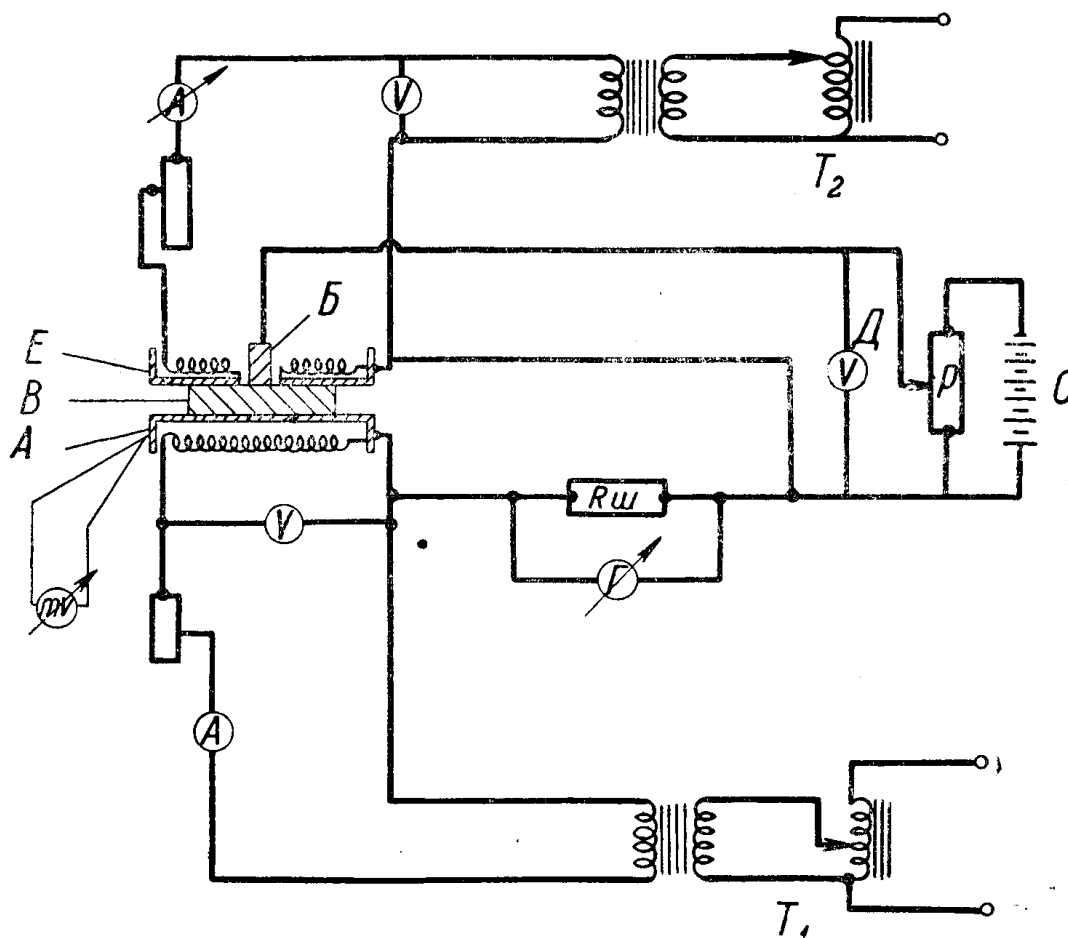


Рис. 1

Все измерения проводились в вакууме при давлении 10^{-5} мм рт. ст.

Для изучения температурной зависимости электропроводности образец помещался между двумя плоско-параллельными электродами, снабженными нагревательными элементами и охранным кольцом.

Измерение электропроводности проводилось на постоянном токе по схеме, приведенной на рис. 1. Прикладываемая к образцам разность потенциалов изменялась от 0,2 до 6 в. Температура измерялась Мо—Ni термпарой, приваренной к одному из электродов.

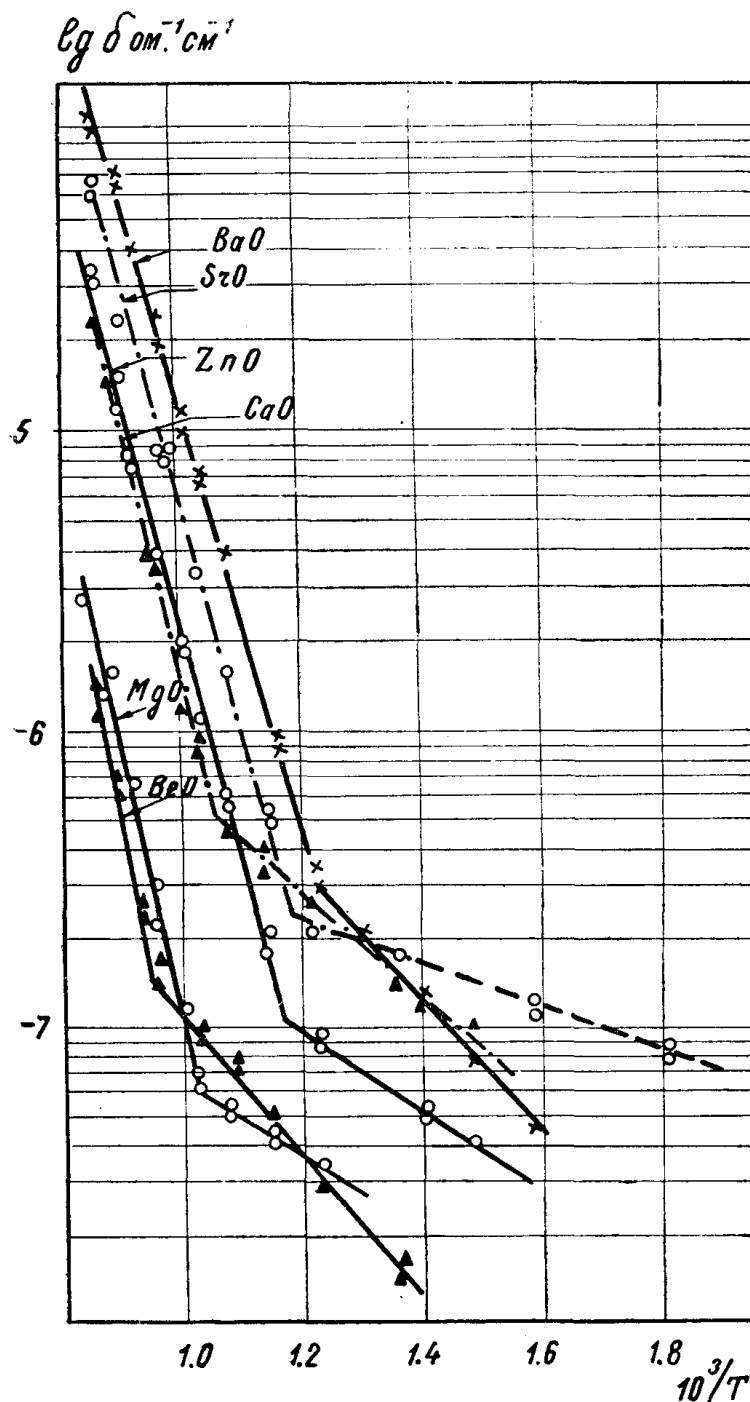


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной электропроводности окислов металлов II группы от $\frac{10^3}{T}$.

Изучение температурной зависимости ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ проводилось при помощи куметра и опытного плоского конденсатора в диапазоне частот 450—900 кГц.

Диэлектрическая проницаемость определялась как отношение емкости конденсатора, заполненного диэлектриком, к емкости вакуумного конденсатора тех же размеров. Измерения ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ проводились для окислов в интервале 155—480°C, для галогидных соединений Ca, Sr и Ba в интервале 25—255°C.

Зависимость электропроводности от температуры

Результаты измерения температурной зависимости электропроводности приведены на рис. 2, 3, 4.

У всех изучаемых соединений наблюдается обычное при ионной проводимости увеличение электропроводности с температурой.

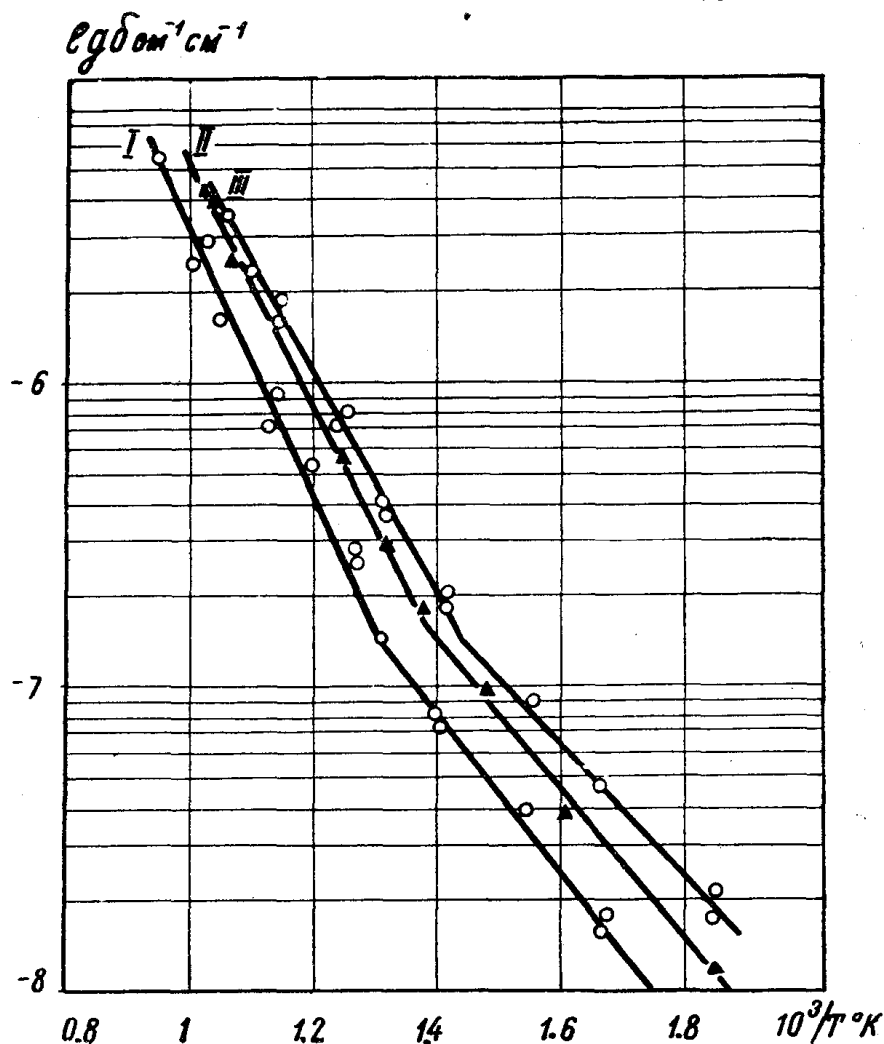


Рис. 3. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от $\frac{10^3}{T}$ для фтористых соединений щелочно-земельных металлов.
I — Ca F_2 , II — Sr F_2 , III — Ba F_2 .

Для данной температуры электропроводность окислов при прочих равных условиях возрастает при переходе от BeO к BaO (рис. 2).

Подобный характер изменения электропроводности наблюдается также и в группе галогидных соединений. В качестве исключения отметим Sr Cl_2 , у которого величина удельной электропроводности несколько больше,

чем у BaCl_2 . В этой связи следует отметить, что тип кристаллической решетки и кристаллографическая система SrCl_2 отлична от BaCl_2 и CaCl_2 . Повидимому, этим фактором и обуславливаются наблюдаемые отклонения величины удельной электропроводности.

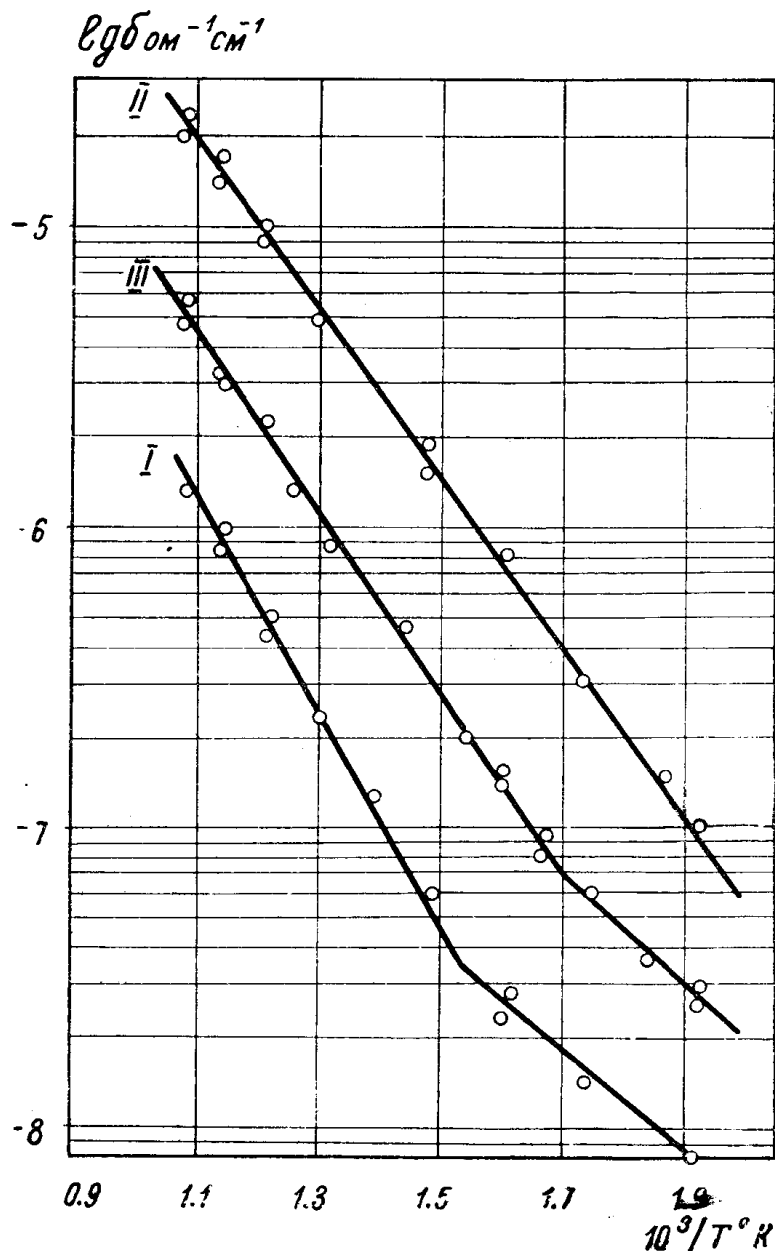


Рис. 4. Зависимость $\text{tg } \delta$ от $\frac{10^3}{T}$ для хлористых соединений щелочно-земельных металлов.
I — CaCl_2 , II — SrCl_2 , III — BaCl_2 .

Из приведенных на рис. 2, 3, 4 кривых видно, что линейная зависимость $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет излом, что указывает на наличие двух типов носителей тока, один из которых преобладает при более низкой, другой — при более высокой температуре.

Значения энергии активации, вычисленные из наклона кривых $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Соединение	Тип кристаллической решетки	Кристаллографическая система	Энергия кристаллической решетки U (ккал/моль) при 25°C	Энергия активации в эв	
				Φ_1	Φ_2
BeO	ZnS		—	2,14	0,489
MgO	NaCl	I	930	1,95	0,23
CaO	NaCl	I	831	1,72	0,30
SrO	NaCl	I	778	1,50	0,15
BaO	NaCl	I	736	1,38	0,46
ZnO				1,60	0,30
CaF ₂	CaF ₂	I	—	0,87	0,54
SrF ₂	CaF ₂	I	—	0,80	0,58
BaF ₂	CaF ₂	I	—	0,72	0,41
CaCl ₂	CaCl ₂	IV	513	0,70	0,38
SrCl ₂	CaF ₂	I	—	0,57	—
BaCl ₂	PbCl ₂	IV	452	0,60	0,36

Величина энергии активации носителей тока вычислялась по уравнению:

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\frac{\Phi_1}{kT}} + \sigma_2 e^{-\frac{\Phi_2}{kT}}.$$

В области высоких температур энергия активации Φ_1 изменяется соответственно энергии кристаллической решетки. В низкотемпературной области энергия активации Φ_2 для всех соединений значительно меньше Φ_1 и находится в пределах 0,15—0,58 эв.

Предварительно нами исследовалась зависимость $\sigma = f(E)$. Опыты по измерению электропроводности как функции приложенного электрического поля показали, что в области малых полей удельная электропроводность рассматриваемых соединений возрастает с повышением напряженности поля (рис. 5).

Измерения электропроводности проводились в полях, где наблюдались относительно небольшие отклонения от закона Ома.

Зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ от температуры

Результаты измерения температурной зависимости ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ представлены на рис. 6, 7, 8, 9, 10.

Из рассмотрения результатов измерения следует, что ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ увеличиваются с повышением температуры.

Для данной температуры ϵ тем больше, чем меньше энергия кристаллической решетки вещества, при этом с повышением температуры указанная зависимость приобретает наиболее ярко выраженный характер (рис. 7). В качестве исключения следует отметить ранее упомянутый SrCl₂, для которого наблюдается повышенное значение ϵ . Диэлектрическая проницаемость BeO, MgO, CaO, SrO и CaF₂ с ростом температуры увеличивается почти линейно. Для BaO, SrF₂, BaF₂, CaCl₂, SrCl₂ и BaCl₂ изменение ϵ с температурой не соответствует линейной зависимости.

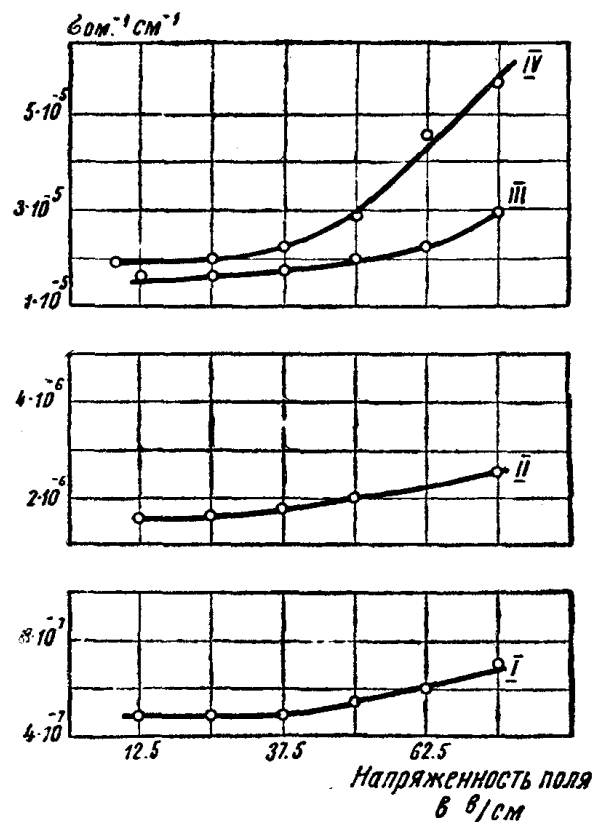


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности от напряженности поля.

I — BeO, II — MgO, III — CaO, IV — SrO.

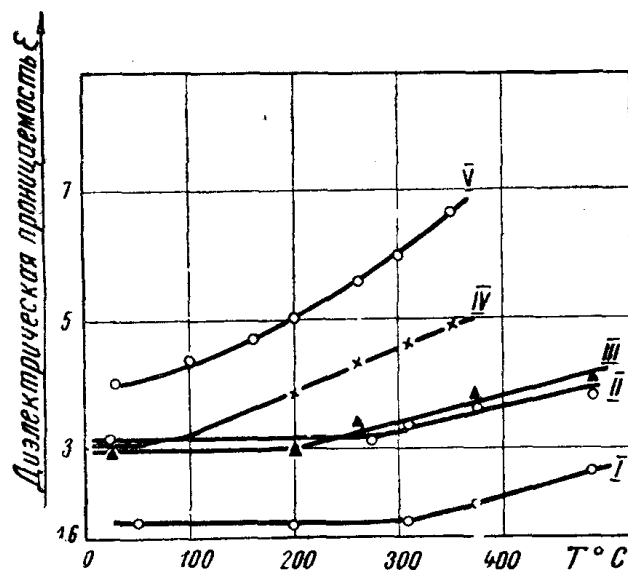


Рис. 6. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для BeO, MgO, CaO, SrO, BaO.

$f = 450 \div 900$ кГц.

I — BeO, II — MgO, III — CaO, IV — SrO, V — BaO.

Диэлектрические потери окислов металлов II группы, кристаллизующихся в кубической решетке, относительно малы. Для BeO , MgO и CaO при 155°C и $f=900$ кГц $\text{tg } \delta \approx 5 \cdot 10^{-4}$, у SrO и BaO потери несколько выше, но и здесь при $f=900$ кГц и $t=25^\circ\text{C}$ $\text{tg } \delta$ не превышает $8 \cdot 10^{-4}$.

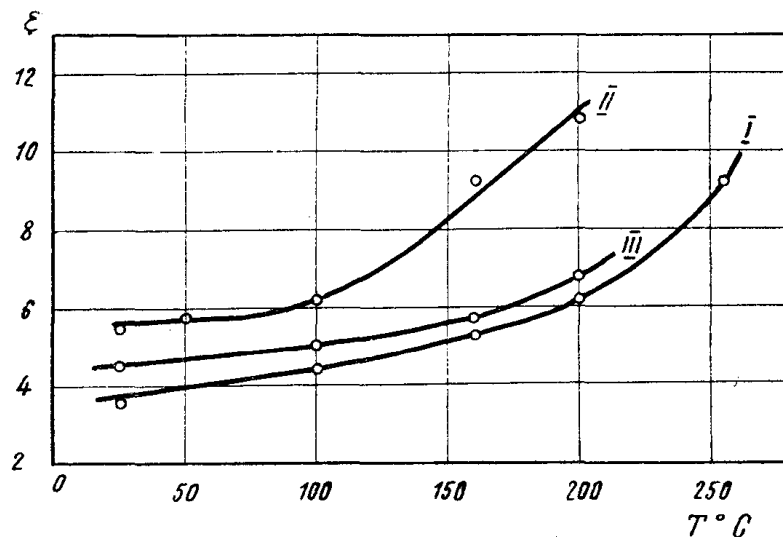


Рис. 7. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 .

I — CaCl_2 , II — SrCl_2 , III — BaCl_2 .

Диэлектрические потери галоидных соединений Ca , Sr и Ba при 25°C примерно одного порядка с BaO .

Кривые зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$ для всех соединений указывают на относительно большой температурный коэффициент $\text{tg } \delta$ (рис. 8, 9, 10). При данной температуре $\text{tg } \delta$ закономерно увеличивается при переходе от

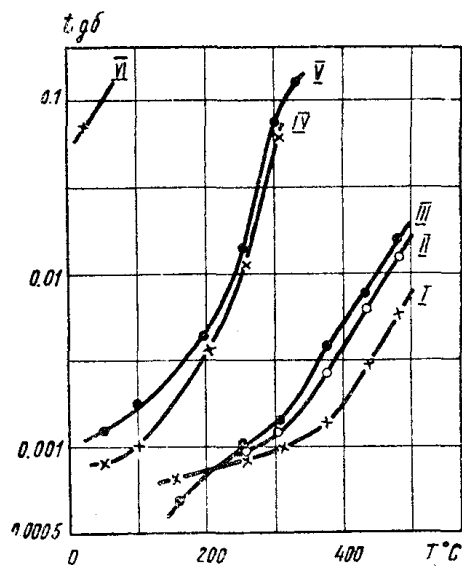


Рис. 8. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для окислов металлов II — группы

при $f=900$ кГц.

I — BeO , II — MgO , III — CaO , IV — SrO , V — BaO , VI — ZnO .

соединений с большей энергией кристаллической решетки к соединениям с меньшей энергией кристаллической решетки, т. е. характер изменения $\operatorname{tg} \delta$ в группе окислов и галогидных соединений элементов II группы анало-

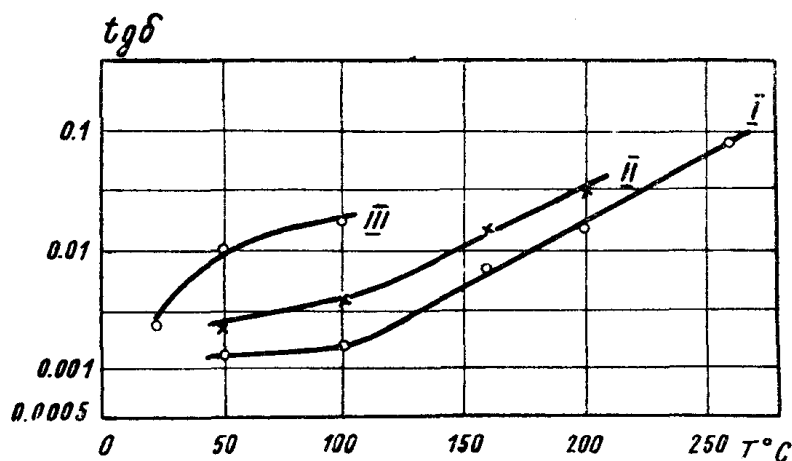


Рис. 9. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для фтористых соединений щелочно-земельных металлов.

I — Ca F_2 , II — Sr F_2 , III — Ba F_2 .

гичен изменению удельной электропроводности, диэлектрической проницаемости и ϵ находится в соответствии с изменением основных физико-химических свойств вещества.

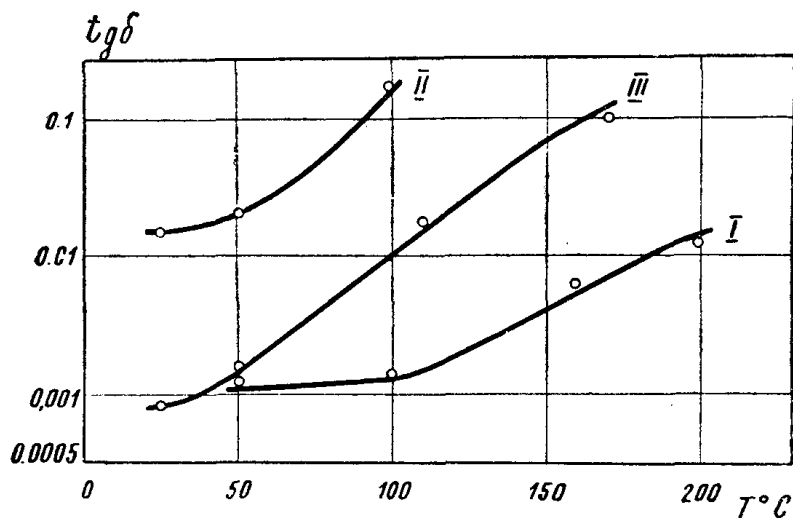


Рис. 10. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры хлористых соединений щелочно-земельных металлов.

I — Ca Cl_2 , II — Sr Cl_2 , III — Ba Cl_2 .

Выводы

1. Температурная зависимость электропроводности окислов и галогидных соединений элементов II группы возрастает по экспоненциальному закону, характерному для ионной проводимости.

2. Электропроводность возрастает с уменьшением энергии кристаллической решетки вещества.

3. Вычисленные из наклона прямых $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ значения энергии акти-

вации носителей тока закономерно снижаются с уменьшением энергии кристаллической решетки.

4. Диэлектрическая проницаемость и $\operatorname{tg} \delta$ ионных соединений элементов II группы, так же как и электропроводность, увеличивается с температурой.

5. При данной температуре ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ увеличиваются соответственно уменьшению энергии кристаллической решетки.

6. Электрические свойства соединений элементов II группы: электропроводность, энергия активации носителей тока, ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ находятся в тесной связи с физическими свойствами вещества и определяются энергией кристаллической решетки.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность А. А. Воробьеву, под руководством которого была выполнена настоящая работа, и Г. В. Кривошекову за ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев и Е. К. Завадовская. Изв. Томского политехнического института, т. 71, 1952.
2. Е. К. Завадовская. Изв. Томского политехнического института, т. 73. 1952.
3. В. Флексиг. Электропроводность неметаллических кристаллов.
4. С. А. Щукарев. Вест. Ленинград. Унив., 1954.
5. T. Stöckmann. Zs. f. Phys. 127, 1950.
6. A. Lempięki. Proc. Phys. Soc. 66, 193.
7. Hauffe und L. Tränckler. Zs. f. Phys. 136, 1953.
8. D. Yhng. J. Appl. Phys. 23, 1129—1138, 1952.
9. E. Tell. Phys. Rev. 87, 1952.
10. C. M. Brentano and L. Loldberg. Phy. Rev. 94, 1954.

Новосибирск,
Западно-Сибирский филиал
АН СССР