

О ПОЛЯРИЗАЦИИ АТОМНО-ИОННОГО ДИЭЛЕКТРИКА ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ

Р. Л. МЮЛЛЕР

1. Свойство диэлектрика зависит от его физического состояния—кристаллического, аморфного или жидкого. Еще более существенны его химический состав, его химическая структура—ионная, атомновалентная или молекулярная. Важна также степень химической однородности диэлектрика.

Не останавливаясь здесь на историческом анализе развития наших отечественных и зарубежных исследований, можно отметить, что наиболее широкое распространение среди исследователей получило изучение диэлектриков под углом зрения структурного пространственно-геометрического построения их и, в известной мере, поэтому современная теория диэлектриков характеризуется недостаточно глубоким и конкретным статистическим анализом наблюдаемых фактов. Относительно мало уделялось внимания химическим явлениям в диэлектриках.

Следует надеяться, что последующее обогащение физико-статистической теории структурно-химическими конкретными представлениями поможет получить более строгую и полную картину процессов в диэлектриках и будет содействовать лучшему пониманию природы явлений в них.

Если говорить о тугоплавких стеклообразующих диэлектриках, то важной вехой в развитии физической теории явилась известная работа Захариасена [1], предложившего рассматривать ионы в кислородных стеклах взаимно связанными теми же силами, что и в кристаллическом состоянии; при этом у стекол рассматривалась пространственно неупорядоченная трехмерная сетка связей. Рентгеновские исследования Уоррена [2] дополнили картину среднестатистического геометрически-неупорядоченного построения стекол и выявили переход координации атомов кислорода около атомов бора от тригональной к тетраэдрической при введении основных окислов в борный ангидрид. Рядом ученых были сделаны попытки по установлению более детального строения стекол [3]. В частности существование слабых и сильных взаимодействий в стеклах побудило Фаянса и Барбера [4] допустить наличие в них нескольких структур в равновесии (более и менее прочных). Изменение ряда свойств стекол с температурой и давлением приписывается этими авторами, происходящему при этом, количественному изменению соотношений различных структур в стекле. Уоррен и Стевелс развили сеточную теорию стекол применительно к смеси двух типов окислов—стеклообразующих (SiO_2 , B_2O_3 и немногих других, дающих сеточную структуру) и нестеклообразующих (Na_2O , CaO и др. основных окислов, видоизменяющих стеклообразующую сетку) [5], [6].

Было отмечено, что металлические катионы закреплены около тех ионов кислорода, которые не являются перемычками ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$), увязывающими сетку. Остальные кислородные ионы являются перемычками в сетке и в основном определяют степень полимеризации типично координированного стекла [7]. На основе таких представлений были предложены

статистические теории физических свойств стекол, в частности электропроводности их [6], [8]. Эти и подобные им статистические расчеты несут на себе отпечаток математической абстракции вследствие неучитывания реального физико-химического строения стекла. Численные значения статистических коэффициентов в результирующих формулах, как правило, теоретически не рассчитываются и не сопоставляются с соответствующими коэффициентами наблюдаемых эмпирических закономерностей. Так, например, экспериментально-теоретический анализ электропроводности ограничивается рассмотрением зависимости этой величины от температуры и напряжения поля. Такое ограниченное приложение теории лишило до сих пор серьезной базы трактовку численных энергетических величин, входящих в математические выражения [9].

2. Не касаясь известной дискуссии по вопросам кристаллитного и сетчатого строения стекол, структур, по существу одновременно имеющих в совокупности стекол различных составов, необходимо остановиться на наших работах, отчасти примыкающих к зарубежным исследованиям, здесь отмеченным, но вместе с тем принципиально отличающимся по постановке вопроса о химической природе стеклообразующих сред.

Явление стеклообразования связывалось издавна с повышенной вязкостью переохлажденных жидкостей. При выяснении количественных соотношений, наблюдаемых при этих исследованиях, обычно не давалось ответа на вопрос о причинах наличия у некоторых веществ такой повышенной вязкости при температурах затвердевания. Морей, например, считал, что причины торможения процессов установления равновесия в стеклообразующих средах при современном состоянии наших знаний не могут быть вскрыты [10].

В свое время было обращено серьезное внимание на существование незакономерного недоучитывания специфических химических особенностей диэлектриков. Даже Захариасен, который своим представлением о сетчатом построении стекол впервые охватил с единой точки зрения совокупность стеклообразующих окислов и который тем самым очень близко подошел к химизму проблемы стеклообразования, оставил, однако, собственно химическую природу этого явления по существу нераскрытой. Не касаются существа химической природы строения стеклообразных диэлектриков и другие исследователи по сей день.

Между тем, еще 15 лет назад нами была отмечена специфичность для стеклообразующих окислов наличия многовалентных легких атомов бора, алюминия, кремния и немногих других элементов с их короткими валентными связями, предопределяющими повышенные кванты энергии активации при малых валентных смещениях. Введение в такие окислы реагирующих с ними основных окислов сопровождается частичным разрушением сетчатой структуры, уменьшением в системе числа валентных связей и нарастанием электростатических дипольных взаимодействий [11]. Повышенные квазиупругие силы у ковалентно связанных атомов стеклообразующих окислов определяют не только специфические особенности жесткой устойчивости неравновесного аморфного строения стекол, но определяют также всю совокупность их физико-химических свойств, как-то: вязкость, теплоемкость, критическую температуру [12]. Консервативными валентными связями объясняется возрастание модуля Юнга и необратимое увеличение плотности у стеклообразных B_2O_3 и SiO_2 под давлением [13].

Таким образом, вместо чисто механического абстрактного рассмотрения сетчатой структуры тугоплавких неорганических алюмоборосиликатов как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях предлагается анализ явлений под углом зрения атомно-валентных и ионных связей, существующих в таких системах между элементарными частицами. При этом нельзя не отметить того обстоятельства, что опубликованные воззрения Уоррена

и Стевелса только лишь отчасти соприкасаются с предлагаемым нами подходом к явлениям. Имеются существенные различия в выводах, к которым приходим мы.

Согласно статистико-механическим представлениям Захариасена, Уоррена и Стевелса, в рассматриваемых сетчатых структурах ионные связи непрерывно рвутся и преобразуются. Между тем, нами было отмечено, что валентные разветвленные связи (у $\text{Si}-\text{O}$ энергия единичной связи [15] близка к 100 ккал/моль) практически в условиях обычных опытов не могут обрываться, но лишь переключаются при достаточно высоких температурах. При температурах же ниже критических, прекращаются процессы, требующие возбуждения парноэлектронных валентных связей, характеризуемых высокими квазиупругими коэффициентами [12]. Можно считать вообще незаконным делаемое Захариасеном, Уорреном и Стевелсом допущение наличия сеточной увязки у ионов, не имеющих направленных связей. Наоборот, ковалентная трактовка увязки атомов у стеклообразующих окислов делает сеточную структуру Захариасена вполне обоснованной.

Далее нам представляется, что Стевелс недооценивает роли собственно ионогенных составных частей, отрицая влияние таких ионов, как ионы Na^+ и Ca^{++} на колебание ионизированной валентной сетки стекла [7]. Не учитывая валентно-химических факторов, нельзя объяснить упрочнение сетки при добавке к борному ангидриду основных окислов, а также невозможно понять наблюдаемые при этом резкое возрастание электропроводности и одновременно крутое возрастание же химической стойкости борного стекла [14]. Ионно-атомновалентные физико-химические представления позволяют также несколько углубить понимание некоторых физических явлений, наблюдаемых в области поляризации и электропроводности диэлектриков.

3. Как известно, А. П. Александровым, П. П. Кобеко и Е. В. Кувшинским [16] установлено наличие у боросиликатов значительных диэлектрических потерь, которые не объясняются электропроводностью. Эти потери аналогичны вызываемым вращением полярных молекул. Между тем вращение молекул в твердых боросиликатах исключается. Г. И. Сканиви была предложена гипотеза тепловой ионной поляризации, которая трактует статистически кинетику поляризации, как явление переброски катионов из одной потенциальной ямы в соседнюю через низкий потенциальный барьер, в условиях ограничения обоих потенциальных ям извне высокими потенциальными барьерами [17].

При всей физико-математической обоснованности этой гипотезы приходится отметить отсутствие четкой картины механизма процесса. Неясно, совершают ли катионы „значительные перемещения внутри таких слабых упаковок“, не участвуя вместе с тем в сквозной проводимости, или же эти смещения сравнимы с размерами самих частиц? Не ясна также природа низкого и высоких потенциальных барьеров, играющих в рассматриваемой гипотезе столь существенную роль.

Между тем, в свете предлагаемой нами ионно-атомновалентной концепции эти вопросы получают ответы, а гипотеза тепловой ионной поляризации получает свое структурнохимическое обоснование.

4. Вследствие низкого значения диэлектрической постоянной у B_2O_3 и SiO_2 степень диссоциации полярных групп $\text{B}-\text{O}^{4/2}\text{M}^+$ или $\text{SiO}^{3/2}\text{O}-\text{M}^+$ ничтожно мала и, практически, все катионы входят в состав полярных групп. Тем самым упругая ионная поляризация обуславливается малыми смещениями положения покая термически колеблющихся катионов относительно связывающих их отрицательно ионизированных атомов валентно-атомной сетки. Такие смещения катионов являются неактивированными и не сопровождаются выходом их из занимаемых ими потенциальных ям.

Помимо таких мгновенных поляризационных смещений в пределах, одной и той же потенциальной ямы данной полярной структурной единицы возможны еще активированные смещения катионов с переходом из одной потенциальной ямы в другую в пределах одного и того же структурного элемента. У боратного структурного элемента $B-O^{4/2}M^+$ таких потенциальных ям имеется четыре, а у силикатного структурного элемента $SiO^{3/2}O-M^+$ — три.

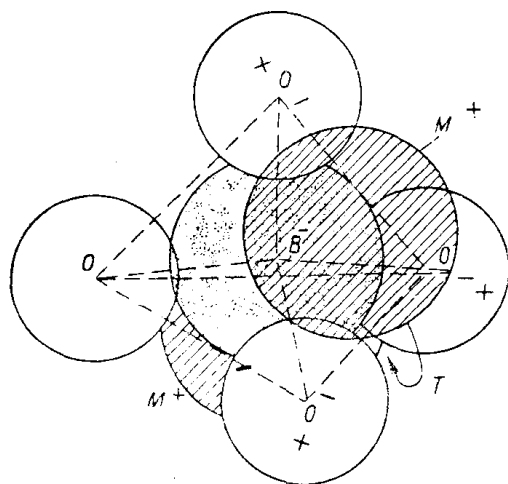


Рис. 1.

В случае боратного структурного узла сказанное можно иллюстрировать схематически рис. 1. Связанный в полярном структурном элементе $B-O^{4/2}M^+$ катион M^+ путем перехода „т“ перемещается из первого во второе положение, сохраняя электростатическую связь с центральным отрицательно заряженным атомом бора. При таком переходе катион преодолевает перевал между кислородными атомами и несколько удаляется от центрального иона бора. Это удаление будет, однако, незначительным сравнительно с удалением катиона при диссоциации. Соответственно энергия активации E_p та-

кого смещения будет много меньше энергии диссоциации $\Delta\Phi$. Пользуясь данными о размерах ионов и атомов, можно ориентировочно подсчитать значение энергии активации $E_p = W_p - W_{ac}$ для ионов натрия и калия, где W_{ac} и W_p энергии катионов в потенциальной яме и в активированном положении соответственно (табл. 1).

Таблица 1

Катион	Å			Ккал/моль		
	r_m	r_{ac}	r_p	W_{ac}	W_p	E_p
Натрий	0,98	1,86	1,92	177	172	5
Калий	1,33	2,21	2,42	150	137	13

Рассмотренная модель структурного элемента является некоторым первым приближением к действительному строению изоэлектронных поверхностей у атомов кислорода и бора.

Однако последующее уточнение структурной модели не изменит самого факта наличия у катионов четырех потенциальных ям около отрицательно ионизированного атома бора.

Аналогичные смещения катионов наблюдаются около ионизированных атомов кислорода в силикатах. В рассмотренном механизме ориентационного смещения катионов низкий потенциальный барьер тепловой активированной поляризации отвечает энергии активации смещения из одной потенциальной ямы в другую в пределах данного структурного элемента. Граничащие же высокие потенциальные барьеры отвечают энергии диссоциации катиона с удалением его из пределов данного структурного эле-

мента. Из изложенного вытекает также, что по результирующему поляризационному эффекту активированное смещение катионов внутри структурных полярных узлов тождественно активированному вращению полярных молекул в жидкостях.

Рассмотренная активированная поляризация предполагает наличие в диэлектрике валентно-атомных структурных узлов и потому является характерной для ионно-атомновалентных диэлектриков и у чисто ионных кристаллических тел не должна наблюдаться.

Естественно также существование повышенной поляризации и высоких диэлектрических потерь именно у боросиликатов с легко смещающимися одновалентными катионами щелочных металлов и отсутствие таких явлений у боросиликатов с несмещающимися двухвалентными катионами (одновременная связь последних с двумя ионизированными атомами). В последнем случае диэлектрические потери и проницаемости низки.

Активированная ионная поляризация более всего проявляется при низких температурах и при малых концентрациях щелочных окислов. С повышением температуры абсорбционный ток поляризации перекрывается сквозным током проводимости вследствие большего температурного коэффициента у последнего ($\Delta \Phi > E_p$). Аналогично с повышением объемной концентрации щелочных полярных групп экспоненциально нарастающий ток проводимости перекрывает ток поляризации, растущий при этом линейно с концентрацией полярных групп (рис. 2). Поэтому завышенные диэлектрические потери отмечаются

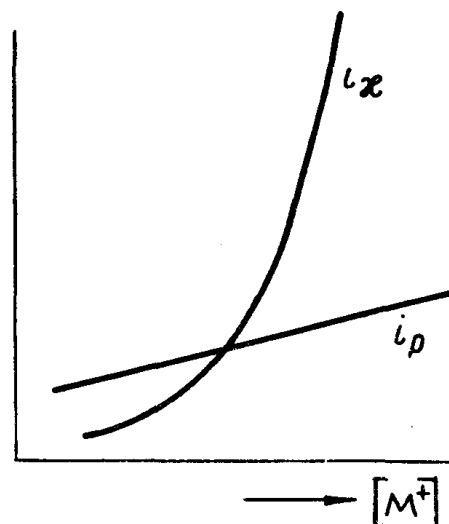


Рис. 2

при низких температурах у бедных щелочными окислами боросиликатов.

5. Наряду с ионной поляризацией современная физика рассматривает также поляризацию, обусловленную смещением валентных электронных оболочек относительно ядер. Электронная поляризация у окислов бора в основном определяет диэлектрическую проницаемость. При этом более высокое ее значение у SiO_2 (3,8) сравнительно с BaO_3 (3,2) не может объясняться более плотной упаковкой SiO_2 [18], ибо, как видно из табл. 2, атомы бора и кислорода упакованы плотнее в B_2O_3 , чем атомы кремния и кислорода в SiO_2 .

Таблица 2

	Удельный вес	Структурная единица	Структурная единица, моль/мл	Атомов кислорода, моль/мл	Радиусы атомов A°	
					тетраэдрическая координация	тригональная координация
Борный ангидрид	1,8	$\text{BO}^{3/2}$	0,052	0,077	B—0,89	—0,78
Двуокись кремния	2,2	$\text{SiO}^{4/2}$	0,037	0,073	Si—1,17	—

Различие в диэлектрических постоянных объясняется вероятнее всего, большим радиусом внешней электронной оболочки у кремния с тетраэдри-

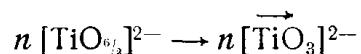
ческой координацией сравнительно с бором с тригональной координацией кислородных атомов [19].

6. У ряда ионно-атомновалентных диэлектриков в ограниченных областях температур наблюдаются аномально повышенные поляризации и диэлектрические потери, сходные с имеющимися у молекулярных сегнетоэлектриков. Такое явление имеет сложный характер и должно зависеть от тонких структурно-химических особенностей в строении вещества. Как известно, к числу рассматриваемых диэлектриков относятся рутил, титанаты и некоторые другие вещества определенного состава и строения [17]. Г. И. Сканави принадлежит мысль, согласно которой, помимо поляризации электронного и ионного смещения, титанаты со структурой перовскита должны обладать еще специфически повышенной поляризацией, обусловленной „поляриностью отдельных групп кристаллической решетки“ [20].

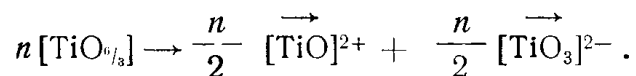
Представляет интерес с этой точки зрения рассмотреть ионно-атомновалентное соотношение в структурном элементе перовскита.

Известна малая вероятность существования высокозарядных ионов у твердых тел в обычных условиях [21]. Естественно ожидать в процессе термических колебаний возникновение кратковременных ассоциаций таких ионов в кристаллической решетке с образованием поляризационных связей, близких к валентным. Не исключена возможность, что такие ионы, как Ti^{4+} и O^{2-} , в среднем статистически во времени образуют комплексные ионы со сниженными эффективными зарядами или, по крайней мере, с расщепленными зарядами среди нескольких атомов комплекса, например $[TiO]^{2+}$ и $[TiO_3]^{2-}$. Такие средние статистические формулы отвечают экспериментальным данным теплоемкостей рутила и титанатов [22]. Преобразование ионно-валентных связей должно сопровождаться обменом партнерами в комплексных ионах с частотой в пределах $1 \ll \nu \ll 10^{13} \text{ сек}^{-1}$. Эти пределы определяются тем, что период релаксации должен быть малым, поскольку рентгеноструктурный анализ не обнаруживает за время фотосъемки комплексных ионов. Вместе с тем существование таких комплексных ионов должно быть достаточно длительным сравнительно с периодом колебания атомов ионов.

Возникновение временных комплексных структур возможно лишь при определенном строении твердого тела. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, у рутила и перовскитов наблюдается среднестатистическое координирование шести ионов кислорода вокруг иона титана. Это предопределяет возможность статистического переключения поляризационных валентных связей с образованием у перовскитов трех одновременно реализуемых жестких валентных связей с получением полярных комплексных ионов:



и получением у рутила одной и трех одновременно реализуемых связей также с возникновением комплексных ионов с дипольными моментами.



В отсутствии внешнего поля диполи в процессе термического движения ориентируются среднестатистически всесторонне равномерно. При наличии же внешнего поля ориентация таких диполей приобретает известную преимущественную направленность.

В согласии с вышеприведенными пределами частоты преобразования ионно-валентных связей находятся данные периоды релаксации, поляризации у таких диэлектриков $\tau = 10^{-8} \div 10^{-9} \text{ сек}$ [17].

При достаточно высоких температурах возбуждение всех валентных связей и исчезновение жестких связей разруляюще влияет на комплексные ионы, вследствие чего должны снижаться диэлектрические потери. Такие структурные потери должны снижаться также при достаточно низких температурах вследствие потери интенсивности термических колебаний и затруднения вследствие этого активированного преобразования ионно-валентных связей.

Некоторой проверкой высказанных здесь соображений могли бы послужить опыты рентгеновского анализа структур перовскита и рутила в достаточно сильном электрическом поле, а также опыты по закалке поляризации таких структур путем быстрого охлаждения в сильном электрическом поле.

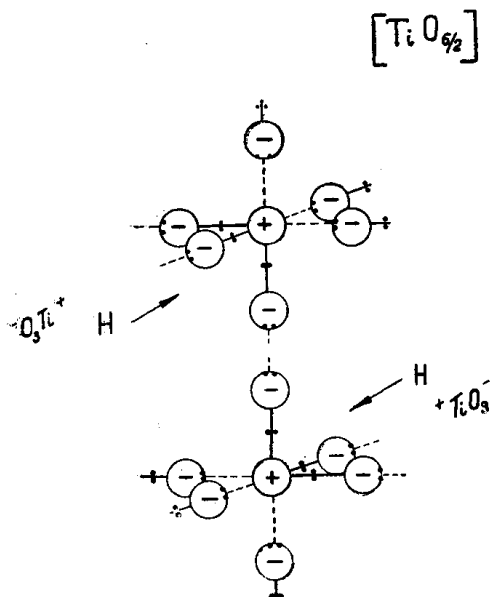


Рис. 3.

У титанатов симметрия переключения обусловливается тождественностью состояний кислородных ионов. Это предопределяет ослабление эффекта с возрастанием поляризующего воздействия таких катионов в титанатах, как ионы магния (структура ильменита) и ближайшие к нему по размерам ионы щелочно-земельных металлов (структура перовскита). Подтверждается это возрастанием диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости при переходе от титаната магния к титанату бария. Барий-ион, как наименее поляризующий, обуславливает наиболее значительные аномальные диэлектрические потери.

Следует еще отметить, что должно существовать различие между возбуждением постоянных валентных связей у боросиликатов и возбуждением осциллирующих валентных связей у титанатов. Энергия активации у последних будет заметно ниже и может снижаться не только при переходе от катиона магния к барию, но и при введении других еще менее поляризующих катионов.

Выводы

1. Поляризация ионно-атомновалентных диэлектриков характеризуется особенностями, отсутствующими у чисто ионных кристаллических тел.

2. Наряду с практически мгновенной поляризацией, обусловленной упругими смещениями катионов в потенциальных ямах, существует еще протекающая во времени активированная ионная поляризация в результате перехода катионов из одной потенциальной ямы в другую в каждом структурном элементе. Такая поляризация может проявляться в виде повышенных диэлектрических потерь при низких температурах у бедных щелочными окислами боросиликатов.

3. Наряду с практически мгновенными электронными смещениями у атомов существует еще ориентационный эффект у полярных структурных элементов в виде преобразования валентно-ионных связей путем активированного смещения валентных пар электронов. Ориентационным эффектом следует, вероятно, объяснять аномально высокие поляризуемости и диэлектрические потери у тел со структурой перовскита и рутила.

4. Наличие у ряда веществ с атомно-ионной структурой определенной области температур, в которой наблюдаются аномально высокие диэлектрические потери, может обуславливаться тем, что при более низких температурах снижается интенсивность термических колебаний и поэтому затрудняются активированные преобразования валентно-ионных связей, а при более высоких температурах валентные связи перестают быть жесткими и в результате возникновения всестороннего беспорядочного колебательного движения атомов исключается возможность возникновения ориентированных дипольных комплексных ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Zachariasen. ZS. Kristallogr. **78**, 289, 1931; **88**, 150, 1934; J. Amer. Chem. Soc. **5** 3841, 1932; J. Chem. Phys. **5**, 919, 1937.
2. B. E. Warren, H. Krutter., O. Morningster. J. Amer. Cer. Soc. **19**, 204, 1936; B. E. Warren. ZS. Kristallogr. **86**, 349, 1933; **89**, 481, 1934; Phys. Rev. **45**, 657, 1934.
3. Clarence L. Babcock, Stephan W. Barber, Kasimir Fajans. Ind. Eng. Chem. **46**, N 1, 161, 1954.
4. K. Fajans, S. W. Barber. J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2761, 1952.
5. B. E. Warren, J. Appl. Phys. **8**, 645, 1937; Chem. Rev. **26**, 237, 1940.
6. J. M. Stevels. Progress in the theory of the Physical Properties of glass. New York, Elsevier Publishing Co., 1948.
7. J. M. Stevels. Verres et refractaires **7**, 91, 281, 1953.
8. S. M. Cox. J. Soc. glass Technol. **32**, 350, 1948.
9. O. L. Andersen, D. A. Stuart. Ind. Eng. Chem. **46**, N 1, 154, 1954.
10. George W. Morey. The properties of Glass, New York, 1938.
11. Р. Л. Мюллер. Бюллетень Всесоюзного хим. о-ва им. Д. И. Менделеева **6**, 12, 1939; изв. АН СССР, сер. физ., IV, № 4, 607, 1940; Ж. Пр. Хим. **13**, 478, 1940; „Стеклообразное состояние и электрохимия стекла“, тезисы к диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук, Ленинград, Ленгосуниверситет, 1940.
12. Р. Л. Мюллер. Ж. Ф. Х. **28**, 1193, 1831, 1954, 2170, 1954; Ж. Пр. Хим. **28**, вып. 4, и 9, 1955.
13. D. Tammann и E. Jenkel. L. Anorg. Chem. **184**, 416, 1929; P. W. Bridgman. Amer. J. Sci. **237**, 7, 1939; P. W. Bridgman, Simon. J. Appl. Phys. **24**, 405, 1953.
14. R. L. Müller, Phys. ZS. d. Sovjetunion **1**, 407, 1932; Nature **129**, 507, 1932; Р. Л. Мюллер, Б. И. Маркин ЖФХ **5**, 1262, 1934; Acta Physicochimica. **1**, 266, 1934; Р. Л. Мюллер, Ц. В. Вайнштейн. Проток. заседаний Ленинградского научно-исслед. хим. о-ва **4**, 35, 1935; ЖФХ **7**, 364, 1936; Acta Physicochimica USSR **3**, 165, 1935.
15. K. H. Sun. Chem. Abstr. **41**, 7067c, Jvan Peyches. Verres et refract. **8**, 181, 1954.
16. А. П. Александров, П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский. ЖТФ. **6**, 963, 1936.
17. Г. И. Сканава. Физика диэлектриков. Москва, 1949; Электричество. № 8, стр. 15, 1947.
18. Г. И. Сканава. ЖТФ. **7**, 1039, 1937.
19. Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. Москва, стр. 178—179; 1950.
- А. А. Лебедев, Е. А. Парай-Кошиц. Изв. сектора физ.—хим. анализа, том 16, вып. 4, стр. 51. Изд. АН СССР. Москва. 1946.
20. Г. И. Сканава. „Электричество“. № 8, стр. 15, 1947.
21. Б. Ф. Ормонт. Структура неорганических веществ. Москва, 1950.
22. Р. Л. Мюллер ЖФХ. **28**, 1193, 1954.

Кемерово,
Горный институт