

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. А. ИОФФЕ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ
В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМ
 $K_2O - SiO_2$ И $PbO - SiO_2$

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 20 IX 1952)

Диэлектрическим потерям в неорганических стеклах посвящена обширная литература. Подробное исследование диэлектрических потерь борных стекол в зависимости от состава и температуры было выполнено советскими учеными (1-7). На основании этих исследований Г. И. Сканди (3) высказал предположение, что диэлектрические потери неорганических стекол складываются из потерь проводимости, релаксационных потерь и структурных потерь. При технической частоте и высокой температуре преобладают потери проводимости, при высокой частоте — релаксационные потери слабо связанных ионов, и при высокой частоте и низкой температуре — структурные потери, природа которых неясна и связана с плотностью упаковки ионов в стекле.

Более поздние исследования температурной зависимости угла потерь в области низких температур (до $100^\circ K$) показали наличие минимума угла потерь при $150-200^\circ K$ (8).

Стевелс (9) считает, что потери в стекле вызываются, во-первых, перебросом и колебаниями «ионов-модификаторов», т. е. слабо связанных ионов окислов, входящих в состав стекла, и, во-вторых, перебросами и колебаниями элементов самой сетки, состоящих из «ионов-образователей» и кислородных ионов. В области радиочастот и высоких температур преобладают релаксационные потери ионов-модификаторов; согласно Геверсу (8), они экспоненциально зависят от температуры и слабо убывают с возрастанием частоты. Возрастание потерь в области низких температур вызывается деформацией отдельных элементов, образующих сетку, или их групп. Стевелс называет эти потери деформационными. Деформационные потери дают максимум в области очень низких температур. Исходя из общих соображений, Стевелс указал на возможность существования максимума при весьма низких температурах. В последней работе это предположение ему удалось проверить на одном из боро-силикатных стекол, состав которого неопубликован (10).

Зависимость диэлектрических потерь от состава силикатных стекол исследовалась рядом авторов (11-18). В многочисленных исследованиях делались попытки выяснить влияние на величину потерь отдельных ионов, входящих в состав стекла. Однако, как правило, изучались силикатные стекла сложных составов, и полной ясности в вопросе зависимости диэлектрических потерь от состава стекла еще нет, поэтому всестороннее исследование потерь простых двухкомпонентных силикатных стекол представляет значительный интерес.

В качестве первых объектов исследования были выбраны стекла системы $K_2O - SiO_2$ и $PbO - SiO_2$. Исследовалась температурная зависимость угла потерь от 12 до $420^\circ K$ при частоте 10^6 гц. Кроме того,

Таблица 1

Состав стекол (в мол. %)

	№№ стекол									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	82,7	80,3	77,3	65,8	55	50,7	45	40,8	48	44
K_2O	17,3	19,7	22,7	—	—	—	—	—	—	—
PbO	—	—	—	34,2	45	49,3	55	59,2	40	50
TiO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	12	6

были исследованы два свинцово-силикатных стекла с добавками окиси титана (см. табл. 1).

На рис. 1 показана зависимость угла потерь от абсолютной температуры трех стекол системы $K_2O - SiO_2$, состав которых указан в табл. 1. Характер температурной зависимости угла потерь этих стекол один и тот же. Потери стекол №№ 1 и 2 близки по величине во всем интервале температур. Все три стекла имеют максимум угла потерь при низких температурах и широкий минимум в области $130-160^\circ K$. С дальнейшим повышением температуры потери быстро растут, увеличиваясь от $300^\circ K$ по экспоненциальному закону. С увеличением содержания K_2O в стекле абсолютная величина максимумов угла потерь растет и максимумы сдвигаются в сторону высоких температур; высокотемпературная, экспоненциальная часть кривой имеет при этом более крутой наклон.

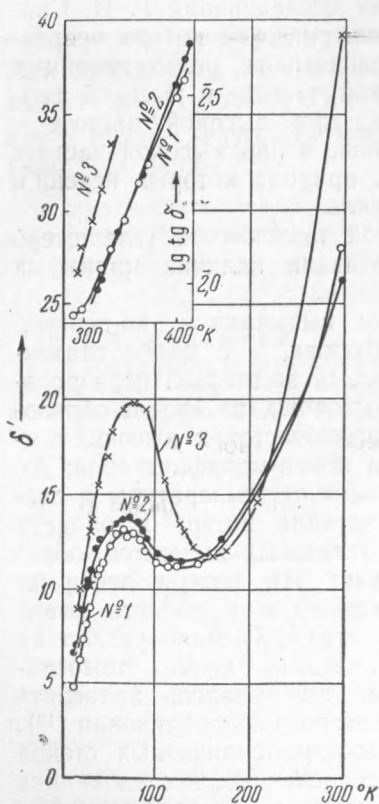


Рис. 1

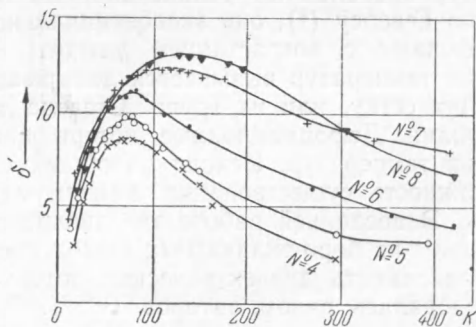


Рис. 2

На рис. 2 изображена температурная зависимость угла потерь стекол системы $PbO - SiO_2$. Эти стекла также имеют максимумы угла потерь в области низких температур. При увеличении содержания PbO от 34

до 50 мол. % угол потерь растет во всем интервале температур. Стекла №№ 7 и 8 имеют более размытые максимумы, значительно смещенные в сторону высоких температур. Выше температуры максимума потери всех свинцово-силикатных стекол убывают с повышением температуры.

На рис. 3 показана зависимость угла потерь и диэлектрической проницаемости стекол системы $PbO - SiO_2$ от состава при комнатной температуре.

На рис. 4 показана температурная зависимость угла потерь двух свинцово-силикатных стекол с добавлением окиси титана. Кривые температурной зависимости угла потерь этих стекол полностью подобны кривым двухкомпонентных свинцово-силикатных стекол соответствующего состава, но смещены по отношению к ним в сторону низких температур.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. При низких температурах подвижность ионов-модификаторов становится ничтожной, этот источник потерь отпадает, источником потерь являются деформации кремне-кислородной сетки. Чем жестче сетка, чем сильнее связаны друг с другом образующие ее тетраэдры, тем ниже температура максимума угла потерь.

Увеличение содержания окисла в стекле ведет, как правило, к разрыву и ослаблению сетки; это вызывает смещение максимумов в сторону высоких температур. Ионы калия обладают достаточной подвижностью уже при температуре $200^\circ K$; начиная с этой температуры релаксационные потери, обусловленные перебросом ионов калия, становятся заметны, и потери начинают быстро расти с повышением температуры. Таким образом, в данном интервале температур и при данной частоте можно разделить два источника потерь в стеклах системы $K_2O - SiO_2$: при очень низких температурах деформационные потери кремне-кислородной сетки, в области более высоких температур — релаксационные потери.

Температурная зависимость угла потерь свинцовых стекол указывает на то, что во всей исследованной области температур потери стекол системы $PbO - SiO_2$ являются в основном деформационными потерями сетки. Двухвалентные ионы свинца, очевидно, настолько прочно связаны, что при данных температурах

число перебросов ионов ничтожно мало.

А. Харьков⁽¹³⁾ исследовал температурную зависимость угла потерь свинцового стекла состава 40 мол. % PbO , 50 мол. % SiO_2 на частотах $10^5 - 10^7$ гц от комнатной температуры до $300^\circ C$ и также не заметил увеличения угла потерь. Из этого можно заключить, что и при более высоких по сравнению с исследованными температурах релаксационные потери, обусловленные перебросами ионов свинца, ничтожно малы.

Увеличение содержания в стекле окиси свинца ведет к ослаблению сетки, вызывая тем самым рост абсолютной величины потерь и сдвиг кривой в сторону высоких температур. Введение большого количества PbO (больше 50 мол. %) вызывает качественное изменение формы кривой, максимумы потерь становятся более размытыми и значительно сдвигаются к высоким температурам. Зависимость угла потерь от состава

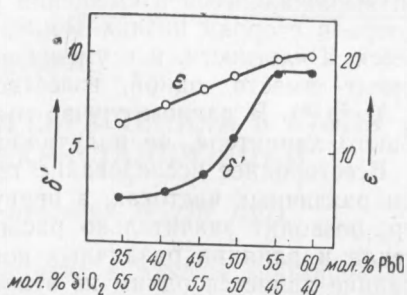


Рис. 3

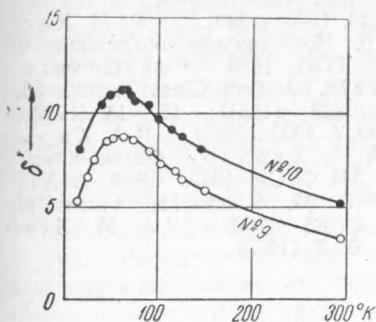


Рис. 4

ва также испытывает резкий излом в точке, отвечающей содержанию 55 мол. % PbO. Стевелс (17) предполагает, что при большом содержании свинца в стекле он переходит из положения модификатора в положение образователя, т. е. в тетраэдрическую координацию. Такой переход ведет к существованию в сетке стекла, наряду с кремне-кислородными тетраэдрами, свинцово-кислородных тетраэдров, обладающих другим временем релаксации, что, несомненно, должно вызвать изменение характера температурной зависимости угла потерь.

Введение в свинцовое стекло окиси титана вызывает укрепление сетки, выражающееся в смещении кривых температурной зависимости угла потерь в сторону низких температур. Укрепление структуры, выражающееся, в частности, и в уменьшении угла потерь при введении двух компонентов вместо одной, известно давно и неоднократно исследовано (4, 5, 17, 18). В данном случае мы встречаемся с тем же эффектом, очень общего характера, не получившим еще достаточно четкого объяснения.

Всестороннее исследование температурной зависимости потерь стекол при различных частотах, в первую очередь в области низких температур, позволит значительно расширить наши представления о строении стекла и влиянии различных ионов на свойства стекла. Данное исследование является одним из этапов работы в этом направлении.

В заключение приношу глубокую благодарность проф. А. И. Шальникову за консультацию и помощь в работе при измерениях в области низких температур, а также Г. А. Смоленскому за постоянный интерес к работе.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
20 IX 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Богородицкий, В. Н. Малышев, ЖТФ, 5, 612 (1935).
² Г. И. Сканави, ЖТФ, 7, 1039 (1937). ³ Г. И. Сканави, ЖТФ, 9, 612 (1939).
⁴ Г. И. Сканави, К. И. Мартюшов, ЖТФ, 9, 1024 (1939). ⁵ А. Ф. Вальтер, М. А. Гладких, К. И. Мартюшов, ЖТФ, 10, 1593 (1940). ⁶ Р. М. Кесеник, ЖТФ, 11, 1149 (1941). ⁷ Р. И. Брескер, Исследование оптических и диэлектрических свойств борных стекол, Диссертация, ГОИ, 1949. ⁸ M. Gevers, Philips, Res. Rep., 1, 279 (1946). ⁹ J. M. Stevels, J. Soc. Glass Techn., 34, 80 (1950). ¹⁰ J. M. Stevels, Silicates Ind., 16, 325 (1951); 17, 15 (1952).
¹¹ Н. П. Богородицкий, И. Д. Фридберг, ЖТФ, 7, 1905 (1937). ¹² А. Харьков, К. Водопьянов, ЖТФ, 8, 910 (1938). ¹³ А. А. Харьков, Физико-химические свойства тройной системы, Сборн. статей, изд. АН СССР, 1949. ¹⁴ А. А. Аппен, Р. И. Брескер, ЖТФ, 22, 946 (1952). ¹⁵ J. M. Stevels, Verres et Réfract., 3, 359 (1949). ¹⁶ J. M. Stevels, ibid., 4, 83 (1950). ¹⁷ J. M. Stevels, ibid., 5, 4 (1951). ¹⁸ J. M. Stevels, ibid., 6, 3 (1952).