

УДК 541.64.539. 3:537

Д.К.Карцева (6 курс, каф. ПФОТТ),
В.Ф.Бородзюля, к.ф.-м.н., вед. электр., Б.С.Певзнер, к.т.н., с.н.с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $BaO \cdot 2B_2O_3$ В СТЕКЛООБРАЗНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

Бораты щелочноземельных металлов, в частности, бораты бария, используют при создании электроизоляционных стекловидных и стеклокристаллических материалов (в виде покрытий и в сплавах с металлами), работоспособных при высоких температурах.

Объектом исследования является диборат бария. В стеклообразном борном ангидриде бор имеет тройную координацию по кислороду и образует треугольники BO_3 , в которых связь В–О чрезвычайно сильна. Треугольники BO_3 образуют бороксольные кольца (от трех до шести в каждом кольце), которые в свою очередь образуют слои или их фрагменты, связанные между собой слабыми межмолекулярными силами (ван-дер-ваальсовыми). В стеклообразном борном ангидриде все атомы кислорода в треугольниках BO_3 являются мостиковыми. По современным представлениям небольшая часть (около 15%) треугольников BO_3 не входит в слои.

При введении в стеклообразный борный ангидрид первых добавок оксида Ва (оксида – модификатора) часть атомов бора переходит из тройной координации в четверную с образованием тетраэдров BO_4 за счет атома кислорода, вносимого этим оксидом. Одна молекула BaO образует два тетраэдра BO_4 . Ион щелочноземельного металла R^{2+} располагается возле двух тетраэдров и, соответственно, нейтрализует их избыточные заряды. Атомы кислорода в тетраэдрах BO_4 также являются мостиковыми. Доля тетраэдров BO_4 в диборате бария составляет около 40%. Возможные значения координационного числа Ва по кислороду 8 и 12. Расстояние Ва-Ва составляет 6.9А. Эта величина может служить оценкой длины скачка при переносе тока ионами бария. При нагревании выше температуры стеклования часть тетраэдров BO_4 переходят в треугольники BO_3 с немостиковым атомом кислорода.

Диборат бария в кристаллическом состоянии получали путем термообработки стекла при температуре около 700°C. Он кристаллизуется в виде α -модификации в моноклинной системе, пространственная группа $2P1/C$, с параметрами решетки $a = 10.56A$, $b = 8.20A$, $c = 13.01A$, $\beta = 104.57^\circ$ Базовая единица структуры представляет собой сочетание одинарного кольца, построенного из двух тетраэдров BO_4 и одного треугольника BO_3 , и двойного кольца, построенного из двух тетраэдров BO_4 и трех треугольников BO_3 . Таким образом, соотношение треугольников и тетраэдров в α - $BaO \cdot 2B_2O_3$ составляет 4/4, т.е. несколько выше, чем в стеклообразном диборате бария. Треугольники и тетраэдры существенно деформированы, хотя средние значения длины связи В–О близки к аналогичным длинам у других боратов. Два сорта атомов Ва расположены в девяти- и десятивершинниках с пределами межатомных расстояний Ва–О 2.61÷2.08 и 2.72÷3.12 ангстрем соответственно.

Образец для измерений представлял собой плоскопараллельную пластину размером около $(15 \div 18) \times (15 \div 18) \times (0.8 \div 1)$ мм³ со шлифованными гранями. В качестве электродов использовали пленку алюминия толщиной 10÷20 мкм, напыленную в вакууме ионно-плазменным методом.

Измерения проводили до температуры 700°C. Измеряемыми величинами являются проводимость, емкость, диэлектрические потери на частотах 0.1, 1 и 10 кГц. Измерительное напряжение 40 мВ и 2 В. Простейшие формулы перехода от измеряемых величин к определяемым свойствам следующие:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{d} \quad \varepsilon = \frac{Cd}{S \cdot \varepsilon_0},$$

где C – емкость образца, пФ; ρ – удельное сопротивление, Ом*см; S – площадь обкладок конденсатора, см²; d – расстояние между обкладками, см; ε – диэлектрическая проницаемость; $\varepsilon_0 = 8.854 \text{ пФ/м}$. Температурные зависимости, полученные после расчета, приведены на рис. 1.

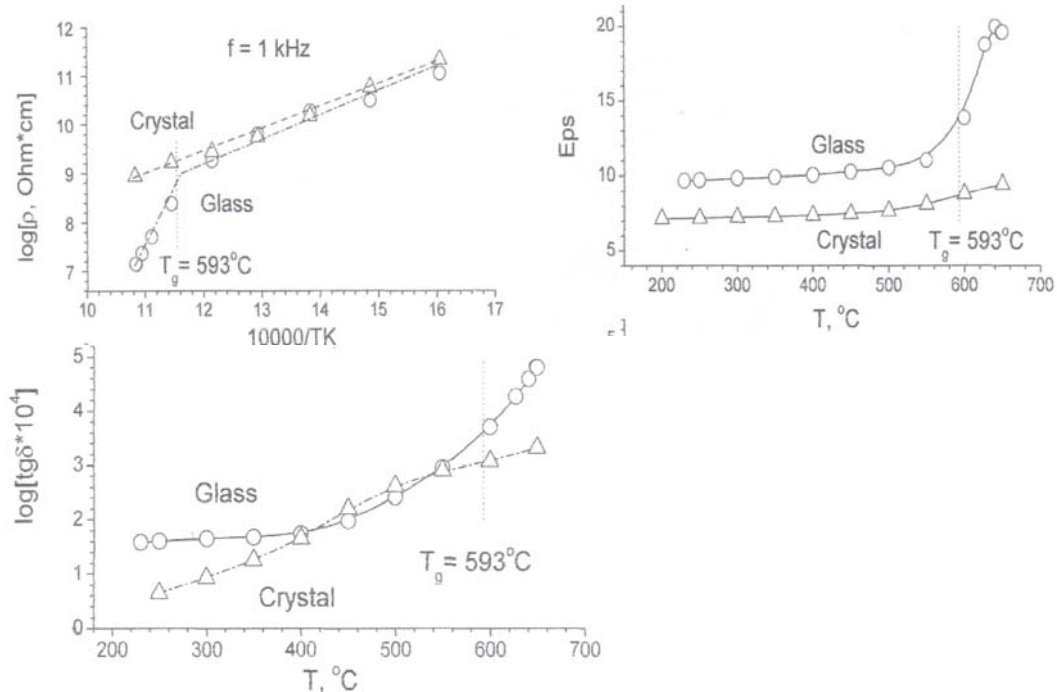


Рис. 1.

Видно, что для стекол удельное объемное сопротивление имеет типичную экспоненциальную зависимость от температуры, которая в логарифмическом масштабе ложится на прямую. Величина и эффективная энергия активации (температурный коэффициент) проводимости в кристаллическом и стеклообразном состоянии практически одинаковы, из чего можно сделать вывод о близости механизмов проводимости, вероятнее всего, за счет переноса тока ионами бария. Известно, что для стеклообразного дибората бария $T_g = 593^\circ\text{C}$. Начиная с T_g сопротивление стекла начинает резко уменьшаться. В этой точке начинает меняться структура стекла – часть тетраэдров BO_4 разрушается и переходит в треугольники BO_3 с немостиковым атомом кислорода, структура стекла ослабляется и становится возможным более высокая подвижность катионов Ва. Сопротивление же кристаллического дибората бария сохраняет тот же характер, который наблюдался при более низких температурах.

На полученной зависимости диэлектрической проницаемости (на рис. 1 – ε_{ps}) для кристалла видим, что она меньше чем для стекла, что говорит о том, что кристалл поляризуется слабее из-за более прочной структуры.

На зависимости $\text{tg}\delta$ видно, что при низких и высоких температурах у стекла потери больше чем у кристалла. При температуре от 400-550 $\text{tg}\delta$ стекла и кристалла имеют близкие значения.

Проводимость, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери при повышении частоты от 0.1 до 10 кГц снижались.

Известно, что в стеклах диэлектрические потери имеют релаксационную природу, для которой характерны частотно температурные максимумы. В исследованном частотно-температурном интервале мы таких максимумов не наблюдали.

Таким образом, в работе сопоставлены температурные зависимости электрических свойств дигората бария в стеклообразном и кристаллическом состояниях. Установлен одинаковый характер проводимости кристалла стекла до температуры стеклования, выше которой проводимость стекла резко возрастает. Поляризуемость и диэлектрические потери в стекле выше, чем в кристалле.