

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  $\alpha$ -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  $\alpha$ - $BaO \cdot 2B_2O_3$  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  $(15 \div 18) \times (15 \div 18) \times (0.8 \div 1)$  мм<sup>3</sup> 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;  $\rho$  – удельное сопротивление, Ом\*см;  $S$  – площадь обкладок конденсатора, см<sup>2</sup>;  $d$  – расстояние между обкладками, см;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0 = 8.854 \text{ пФ/м}$ . Температурные зависимости, полученные после расчета, приведены на рис. 1.

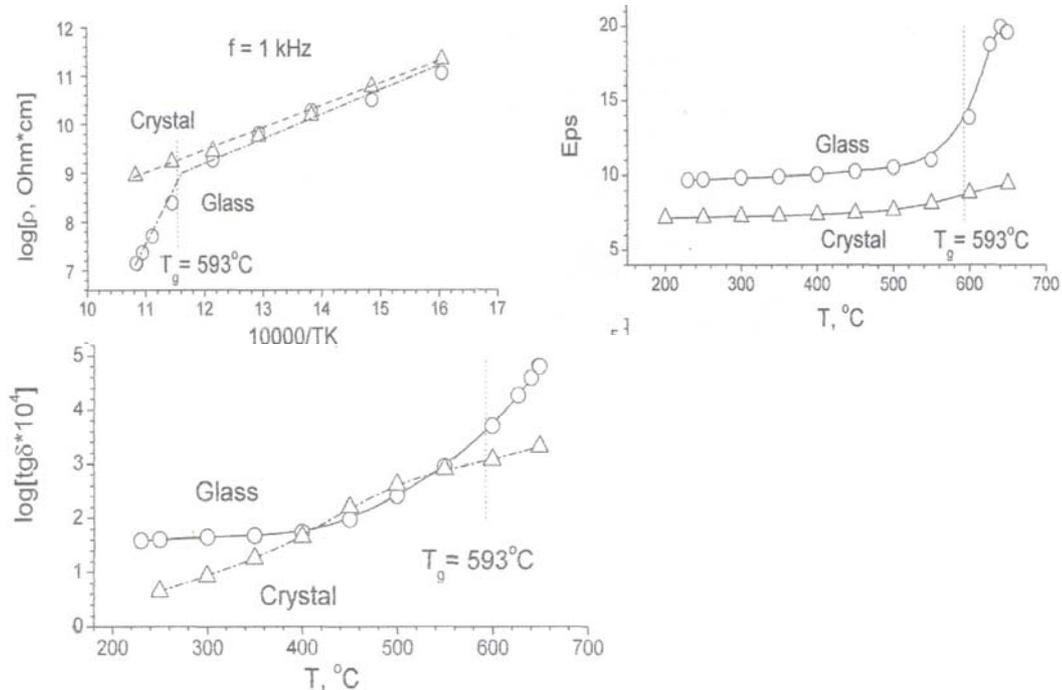


Рис. 1.

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  $\text{BO}_4$  разрушается и переходит в треугольники  $\text{BO}_3$  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 –  $\varepsilon_{ps}$ ) 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.