

УДК 539.213. 2.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ Bi, Nd

С.И.Бананярлы, Ш.С.Исмаилов, Н.В.Чернышева

*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

Для ряда неупорядоченных сплавов на основе боратов Bi, Nd: 95мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 5мол% Nd_2O_3 , 85мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 15мол% Nd_2O_3 и 85мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 15мол% $Nd_2O_3 \cdot B_2O_3$ исследована температурная зависимость проводимости по закону $\sigma = \sigma_0 T^n$, где $n > 0.2$, и выявлена частичная аномалия, связанная с изменением локализованных состояний носителей тока. Теплопроводность этих сплавов с ростом температуры соответственно уменьшается по закону $\chi \sim T^n$ ($n \leq 1,0$). Эти закономерности справедливы и для полупроводниковых материалов, в которых проводимость осуществляется по перескоковому механизму носителей тока.

Ключевые слова: неупорядоченные сплавы, бораты, теплопроводность, электропроводность.

Исследование оксидных неупорядоченных материалов активно проводится в связи с перспективностью их применений в сенсорах памяти, высокочастотных преобразователей энергии [1-3]. Применения оксидов Bi, Nd и B перспективны для высокочастотной области техники и электроники, а также для изготовления подложек в высокочастотных керамических конденсаторах [4-5]. Боратные оксиды образуют плотноупакованные твердые растворы, имеют высокую механическую твердость и низкую теплопроводность [6]. В [7] показано, что для неупорядоченных стеклообразных керамических [8] оксидных материалов механизм проводимости описывается частично активационным законом Мотта [9]. Минимальная металлическая проводимость связана со степенью неупорядоченности материалов. Проведенный в работе [9]

анализ экспериментальных результатов показал, что закон Мотта справедлив для большой группы неупорядоченных оксидных материалов различного химического состава и структуры объемных образцов. Предполагается, что определяющим механизмом переноса тока является транспорт носителей по уровню протекания, соответствующему перескоковому механизму. Системы $(Bi_2O_3 \cdot B_2O_3)_{1-x} - (Nd_2O_3)_x$ также имеют неупорядоченные сплавы и представляют интерес для изучения механизма проводимости и теплопроводности в широком диапазоне температур. Для выяснения природы тепловых свойств и механизма проводимости носителей тока в данной работе проведены исследования сплавов состава: N1(95мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 5мол% Nd_2O_3), N2 (85мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 15мол% Nd_2O_3) и N3 (85мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 15мол% $Nd_2O_3 \cdot B_2O_3$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы получали методом трехфазного синтеза с двухстадийным обжигом из порошков оксида бора, висмута и неодима. Температура и продолжительность термообработки составляли 700÷1000°C 2 - 5ч. для первого обжига и 1050÷1200°C 4ч для второго. Образцы исследовались методом РФА (ДРОН - 3м. CuK_α - излучение). Электрическую проводимость

измеряли на постоянном токе с помощью измерительного моста P5043. Теплопроводность образцов измеряли абсолютным стационарным методом компенсации. Для измерения температур использованы дифференциальные хромель-алюмелевые термпары [10-11]. Погрешность измерения теплопроводности составляла менее 5.2%, а электропроводности $\approx 3.7\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены температурные зависимости электропроводности $lg\sigma$ на постоянном токе. Согласно рисунку (рис.1, кривая 1) в интервале температур $T=300\div 450K$ с ростом температуры $\sigma(T)$ слабо растет. Наблюдается аномальное изменение $\sigma(T)$ в области $T=450\div 500K$ и при дальнейшем росте температуры проводимость снова линейно растет. Такой же характер изменения проводимости с ростом температуры имеют образцы N2 и

N3, но с качественно отличающимися от $\sigma(T)$ в образцах N1. Так, в образцах N2 и N3 отклонение от линейности с ростом T ослабевает и соответственно смещается в сторону высоких температур. Несмотря на то, что характер их изменений с температурой примерно одинаков, величины энергии активации носителей тока заметно отличаются друг от друга. Полученные экспериментальные результаты даны в табл. 1.

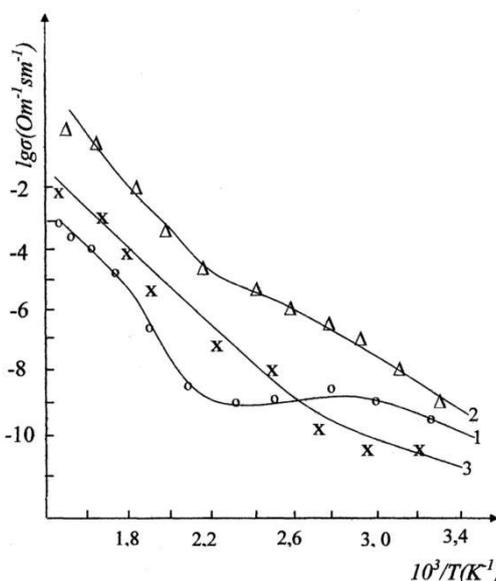


Рис.1. Температурная зависимость проводимости сплавов:
 1 – N1 (95мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 5мол% Nd_2O_3)
 2 – N2 (85мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 15мол% Nd_2O_3)
 3 – N3 (85мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 15мол% $Nd_2O_3 \cdot B_2O_3$)

Значения энергии активации носителей тока

№	Составы	$T=300 - 450K$		$T \geq 500K$	
		$\sigma = \sigma_0 T^n$	Энергия активации (ЭВ)	$\sigma = \sigma_0 T^n$	Энергия активации (ЭВ)
1	95мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 5мол% Nd_2O_3	$T^{0,2}$	0.54	$T^{0,44}$	2.00
2	85мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 15мол% Nd_2O_3	$T^{0,42}$	0.74	$T^{0,78}$	2.03
3	85мол% $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$ - 15мол% $Nd_2O_3 \cdot B_2O_3$	$T^{0,45}$	0.68	$T^{0,82}$	2.05

Такие изменения электропроводности исследованных образцов (рис. 1) можно рассматривать как следствие изменения энергии активации с понижением температуры при переходе от одного механизма проводимости к другому, что характерно

для проводимости в неупорядоченных полупроводниках [9]. Для выяснения особенностей тепловых свойств полученных образцов исследована температурная зависимость теплопроводности $[\chi(T)]$ (рис. 2).

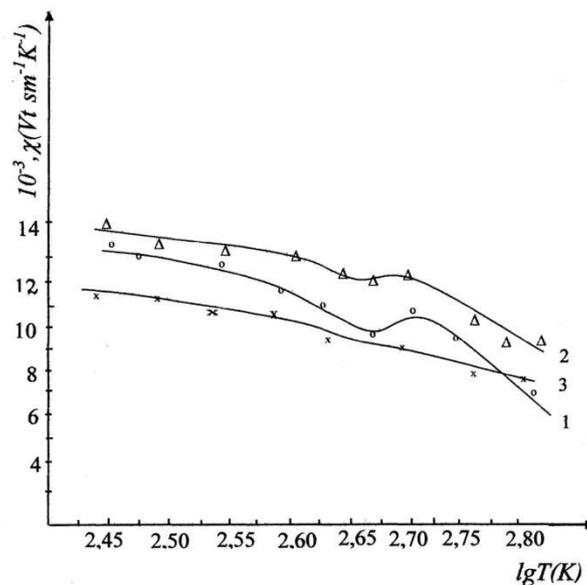


Рис.2. Температурная зависимость теплопроводности сплавов:
 1 – N1 (95мол% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ - 5мол% Nd_2O_3)
 2 – N2 (85мол% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ - 15мол% Nd_2O_3)
 3 – N3 (85мол% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ - 15мол% $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)

Из рис.2 видно, что с ростом температуры общая теплопроводность (χ) уменьшается. В образце N1 с ростом температуры наблюдается существенное anomальное изменение $\chi(T)$ в интервале температур $T = 450 - 500\text{K}$, совпадающее с тем же интервалом температур, в котором проявляется anomальное изменение электропроводности этих же образцов. Как видно из рис.2 в образцах N1 при $T > 500\text{K}$ значение χ резко падает. Отметим, что в исследованных образцах значение электропроводности очень низкое. Можно предположить, что общая теплопроводность в этих сплавах приблизительно равна структурной ($\chi_{\text{общ}} \approx \chi_{\text{ст}}$). Изменение значений теплопроводности целиком связано с дефектной структурой образцов. Теплопроводность в образце N1 в интервале $T = 300 - 450\text{K}$ изменяется по закону $\chi \sim T^{-0.83}$, а при $T > 500\text{K}$ $\chi \sim T^3$. В образцах N2 и N3 при температурах $300 - 450\text{K}$ $\chi \sim T^{0.01}$, а при $T > 500\text{K}$ $\chi \sim T^{-0.2}$. Низкие значения тепло- и электропроводности связаны с неупорядоченностью сплавов и их дефектной структурой. Немаловажную роль играет отношение размеров и электроот-

рицательности ионов. В исследованных составах с увеличением содержания иона бора (BO_3^{3+}) увеличивается плотность сплавов и соответственно уменьшается дефектность; с другой стороны, с увеличением содержания редкоземельного металла неодима увеличивается плотность локализованных состояний носителей тока. Содержание оксида неодима в образцах улучшает их полупроводниковый характер проводимости.

Таким образом, из первичных исследований сделаны следующие выводы:

1) Сплавы на основе боратов Bi и Nd, имеющие неупорядоченную структуру, проявляют полупроводниковые свойства, и их проводимость подчиняется закону $\sigma = \sigma T^n$ ($n \geq 0,2$).

2) Теплопроводность исследованных образцов низкая и с ростом температуры еще уменьшается. Рассеяния фононов в этих сплавах, в основном происходит от ангармонизма структурных дефектов, в которых немаловажную роль играют отношения ионных радиусов бора, неодима и кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. // Москва: Высшая Школа. С. 366.
2. Пасынков В.В., Чиркин Л.К. Полупроводниковые приборы. // Санкт-Петербург. 2006. С. 479
3. Лебедев А.И. Физика полупроводниковых приборов. // Москва: Физматлит. 2008. С.487.
4. Карфут Д. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. // Москва: Мир. 1972. С. 352.
5. Шиваев А.Т., Власенко В.Г., Дранников Д.С., Зарубин И.А. Структура и диэлектрические свойства $\text{Bi}_4\text{Pb}_{1,5}\text{Ti}_{4,5}\text{O}_{16,5}$ и $\text{Bi}_5\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_{3,5}\text{O}_{16}$. // Неорганические материалы. 2005. Том 41. №10. С. 1231-1235.
6. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.:Мир.1974. С. 312.
7. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Москва: Мир. 1982. Т.1. С. 368.
8. Гудаев О.А., Малиновский В.К. Электропроводность полярных неупорядоченных материалов при многофазных переходах. // ФТТ. 1992. Т. 34. №2. С. 548 – 553.
9. Бонч-Бруевич В.Л. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. Москва: Наука. 1981. С. 383.
10. Maalal R., Manier M., Mercurio J.P. Dielectric Properties of the Mixed Aurivillius Phases $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_8\text{Te}_7\text{O}_{27}$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$ and Pb). // J.Eur.Ceram. Soc.1995. V. 15. P. 1135.
11. Охотин А.С. и др. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М: Наука. 1974. С. 167.

Bi, Nd BORATLARI ƏSASINDA STRUKTURU NİZAMLANMAMIŞ ƏRİNTİLƏRİN ELEKTRİK VƏ İSTİLİK XASSƏLƏRİ

S.İ.Bənanıyarlı, Ş.S.İsmayılov, N.V.Çernışeva

Bi, Nd boratları əsasında bir sıra strukturu nizamlanmamış ərintilərin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan $\sigma=\sigma_0T^n$ ($n > 0.2$) asılılığı öyrənilmiş və anomallıq müəyyən edilmişdir ki, bu da lokallaşmış halda olan cərəyan daşıyıcılarının dəyişmələri ilə əlaqələndirilmişdir. Bu ərintilərin istilik keçiriciliyi temperaturun artmasına uyğun olaraq $\chi\sim T^n$ ($n\leq 1.0$) qanunu üzrə azalır. Bu qanunauyğunluqlar yarımkeçirici materiallar üçün də məqbuldur, hansılarda ki keçiricilik cərəyan daşıyıcılarının sıçrayış mexanizmi əsasında baş verir.

Açar sözlər: ərintilər, boratlar, elektrik keçiriciliyi, istilik keçiriciliyi,

ELECTRIC AND THERMAL PROPERTIES OF DISORDERED ALLOYS ON THE BASIS OF Bi AND Nd BORATES

S.I. Bananyarli, Sh.S. Ismailov, N.V.Chernisheva

Temperature dependence of conduction according to $\sigma=\sigma_0T^n$, where $n > 0,2$ and partial anomaly due to changes in localized conditions of current carriers has been explored for some disordered alloys on the basis of Bi, Nd borate: 95mol% $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -5mol% Nd_2O_3 , 85mol% $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ – 15mol% Nd_2O_3 and 85mol% $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ – 15mol% $\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$. Heat conduction of these alloys, as temperature grows, tends to respectively decrease according to $\chi\sim T^n$ ($n<1,0$). These regularities are correct both for semiconductor materials where conduction occurs by jumping mechanism of current carriers.

Keywords: disordered alloys, electro-conductivity, heat-conductivity, bismuth borate, neodymium borate.

Поступила в редакцию 13.04.2013.