

УДК 546.87.273:621.315.6.3.011.5

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$

С.И.Бананярлы, Р.Н.Касумова, Ш.С.Исмаилов

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

Изучена температурная зависимость диэлектрической проницаемости сплавов системы $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (0-60 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$). В сплавах, содержащих 15 и 20 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, по сравнению с образцами составов 6 и 10 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, в интервале температур 300÷540 К наблюдается аномальный рост диэлектрической проницаемости. Эта аномалия, вероятно, объясняется тем, что при увеличении концентрации ионов VO_3^{3-} электронная поляризация ослабевает и соответственно осуществляется дипольно-релаксационное упорядочение.

Ключевые слова: система, бораты, висмутокремниевые оксидные стекла, диэлектрическая проницаемость.

Висмутокремниевые оксидные сплавы широко применяются для изготовления самых различных приборов и микросхем в технике и электронике [1-8]. Висмутосодержащие оксидные сплавы обладают сегнетоэлектрическими свойствами и используются как светочувствительные элементы и датчики для механических напряжений [4, 5]. Оксид и нитрид кремния и некоторые стекла на их основе являются наиболее перспективными материалами для изоляционных и герметизирующих покрытий. Не менее важным аспектом применения оксидов является использование их в качестве изолирующих подложек. Подложки должны обладать

высокой теплопроводностью и значительной механической прочностью, большим электросопротивлением и малой диэлектрической проницаемостью, стойкостью к физическим и химическим воздействиям и инертностью к осаждаемым веществам во всем интервале температур технологии изготовления.

С этой точки зрения представляет интерес тройная система $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$. Цель настоящей работы и состояла в получении и исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемости сплавов системы $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе синтезировали образцы системы $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, содержащей 0-60 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, из оксидов Bi_2O_3 (х.ч.), SiO_2 аморфного (о.с.ч.) и H_3BO_3 (ч.д.а.). Исходные смеси нагревали до 1273-1373 К, выдерживали при этой температуре 1 ч., затем расплавы выливали на титановую подложку при комнатной температуре. Все образцы были стеклообразными от светло-коричневого до

кирпично-коричневого цвета. Стекла отжигали при 773 К в течение 150 ч.

Изучение диэлектрической проницаемости ϵ' проводили в широком интервале температур 300÷700 К на образцах в форме параллелепипеда размерами (2 – 4 x 8 x 4). Измеряли диэлектрическую проницаемость с помощью прибора марки ВМ-560. Погрешность измерений не превышала 6.2 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами была изучена концентрационная зависимость удельного электросопротивления ρ , диэлектрической проницаемости ϵ и диэлектрической потери $\text{tg}\delta$ при комнатной температуре стекол системы $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ [8]. Характер изменения параметров в зависимости от концентрации $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ сложный (рис. 1). При малых концентрациях $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ значение электросопротивления полученных сплавов ($\rho=8-10^{10}$ Ом·см) по сравнению с исходным компонентом ($\rho \approx 12^{10}$ Ом·см) низкое. Начиная с $x > 6$ мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, значение удельного электросопротивления резко возрастает до $70 \cdot 10^{10}$ Ом·см (кривая 1). Диэлектрическая проницаемость ϵ в

интервале концентраций 0-15 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ резко уменьшается от 115 до 45 и, проходя через минимум, с ростом концентрации $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ возрастает до 66 (кривая 2). Значение диэлектрической потери $\text{tg}\delta$ изменяется от 0.6 до 2.2 (кривая 3). По видимому, в формировании свойств исследованных стекол большую роль играют электронно-ионные взаимодействия [3,4]. При малых концентрациях $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ в стеклах ионы VO_3^{3-} , вероятно, распределены статистически хаотично, и проводимость отдельных центров ионов и механизм переноса инжектированных зарядов зависит от их степени поляризации.

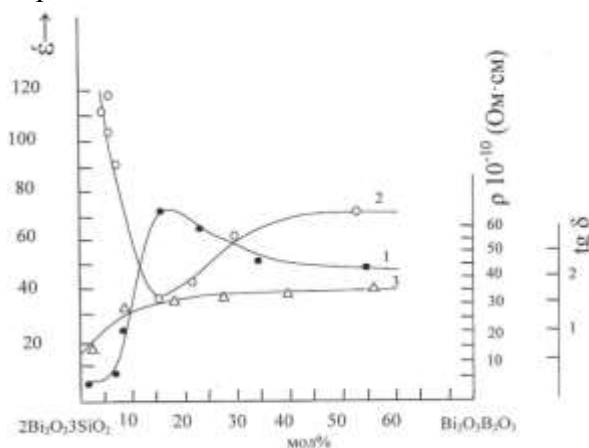


Рис.1. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления – ρ (1), диэлектрической проницаемости – ϵ (2) и диэлектрической потери – $\text{tg}\delta$ (3) стекол $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$

Характерные особенности стекол проявляются при исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемости. В настоящей работе представлены результаты измерения диэлектрической проницаемости четырех образцов: 6, 10, 15 и 20 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ в интервале температур $300 \div 700$ К (рис. 2). В стеклах, содержащих 6 и 10 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, в интервале температур $300 \div 420$ К, значение диэлектрической проницаемости ϵ почти постоянно и с повышением температуры уменьшается (кривые 1-2). В образцах 15, 20 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, наоборот, с ростом

температуры диэлектрическая проницаемость ϵ растет, достигая максимума при 540 К. При дальнейшем увеличении температуры до 700 К значение ϵ уменьшается. Такое изменение диэлектрической проницаемости с температурой, вероятно, объясняется тем, что с увеличением концентрации ионов VO_3^{3-} система переходит в упорядоченное поляризованное состояние. Согласно теории [1, 7], в электронно поляризованной системе значение диэлектрической проницаемости с повышением температуры уменьшается за счет разрушения электронной поляризации.

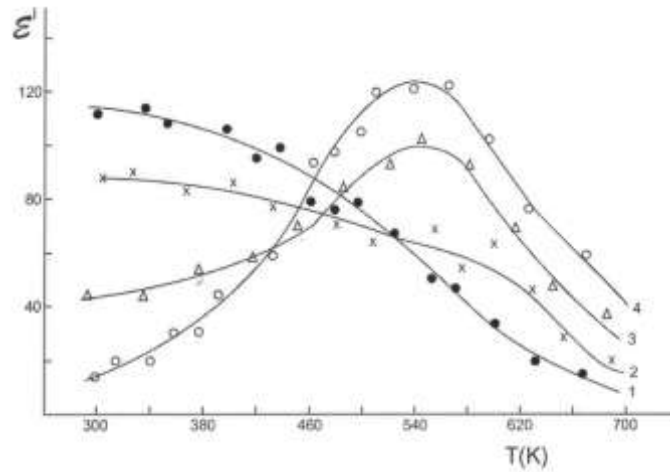


Рис.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости стекол, содержащих: 6 (1), 10 (2), 15 (3), и 20 (4) мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$.

Однако в образцах 15 и 20 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ значение диэлектрической проницаемости с повышением температуры до 540 К увеличивается, что, по-видимому, связано с усилением дипольно-релаксационной поляризации. Вероятно, в исследованных стеклах системы $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ при увеличении концентрации ионов VO_3^{3-} электронная поляризация ослабевает и, соответственно, осуществляется дипольно-релаксационное упорядоченное упорядочение.

Результаты исследований частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрической потери $\text{tg}\delta$ образца состава 5 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ хорошо согласуются с этими выводами (рис. 3) [8]. Частотные зависимости ϵ' и $\text{tg}\delta$

этого стекла имеют три характерных участка: первый – участок снижения ϵ' и $\text{tg}\delta$ с ростом частоты в области низких f (до 10^2 Гц), средний – где изменений не наблюдается (10^2 - 10^6 Гц) и третий – где ϵ' уменьшается, а $\text{tg}\delta$ увеличивается. Очевидно, что участкам 1 и 2 частотных зависимостей ϵ' и $\text{tg}\delta$ соответствуют различные механизмы поляризации ионов VO_3^{3-} . Это связано с тем, что с повышением частоты начинают последовательно исчезать миграционная, ионная и электронная поляризации и усиливается дипольно-релаксационная упорядоченность.

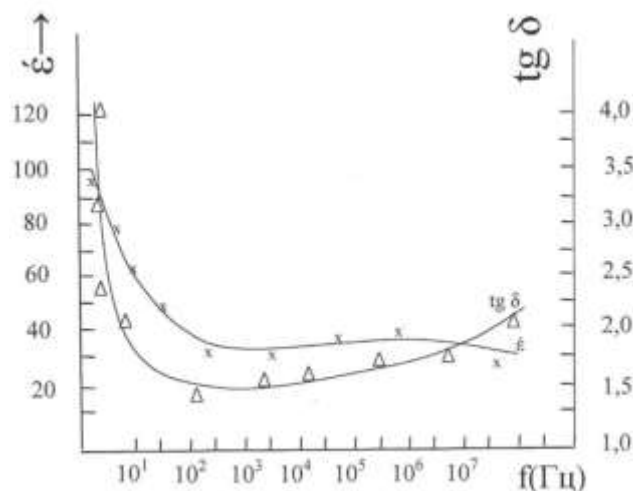


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ') и диэлектрической потери ($\text{tg}\delta$) образца состава $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2)_{95} - (\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3)_5$.

Исследования частотной зависимости удельного электросопротивления образцов

5 и 10 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ также согласуются с этими выводами (рис. 4).

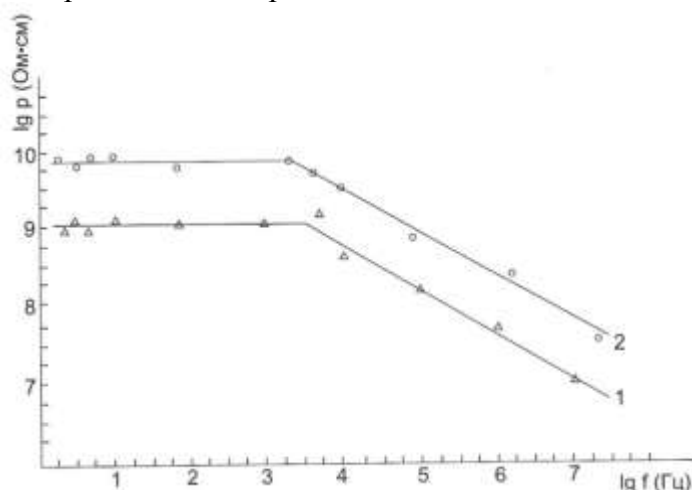


Рис. 4. Частотные зависимости удельного электросопротивления (ρ) стекол составов: $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2)_{95} - (\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3)_5$ (1) и $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2)_{90} - (\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3)_{10}$ (2).

В логарифмическом масштабе эта зависимость имеет вид ломаной линии, состоящей из двух прямолинейных участков с различными наклонами. Участки с различными наклонами соответствуют различным показателям зависимости электросопротивления ρ от частоты.

Таким образом, комплексный анализ

электрических (ρ) и диэлектрических (ϵ' и $\text{tg}\delta$) свойств показывает, что исследованные стекла системы $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ не являются механической смесью компонентов. В образцах с увеличением концентрации ионов VO_3^{3-} электронная поляризация ослабевает и усиливается дипольно-релаксационная упорядоченность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Посынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа. 1986. С.367.
2. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир. 1982. т.2. С.664.
3. Карфут Д. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М.:Мир. 1970. С.352.
4. Шибаев 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 $\text{Bi}_5\text{Ca}_{0.5}\text{CaTi}_{3.5}\text{O}_{16.5}$. // Неорганические материалы. 2005. т.41. №10. С.1231-1235.
5. Pardo L., Castro A., Millian P. et al. $(\text{Bi}_3\text{TiMbO}_9)_x(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x}$. Auzivillius Tupe Structure Piezoelectric Ceramics Obtained from Mechanochemically Activated Oxides. // Acta. Mater. 2000. v.48. P.2421-2428.
6. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Изд. Мир. 1974. С.312.
7. Орешкин П.Р. Физика полупроводников и диэлектриков. М.:Высшая школа. 1977. С.448.
8. Бананярлы С.И., Исмаилов Ш.С., Касумова Р.Н. Электросопротивление и диэлектрические характеристики стекол системы $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ (0 – 50 мол.% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$). // Kimya problemləri. 2008. №2. С.363-365.

2Bi₂O₃·3SiO₂ - Bi₂O₃·B₂O₃ SİSTEMİNİN ŞÜŞƏLƏRİNİN DİELEKTRİK NÜFUZLUĞUNUN TEMPERATUR ASILILIĞI

S.İ.Bananyarlı, R.N.Qasimova, Ş.S.İsmayilov

2Bi₂O₃·3SiO₂ - Bi₂O₃·B₂O₃ sisteminin şüşələrinin dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığı 300÷540 K-də öyrənilmişdir. Bu temperatur intervalında 15 və 20 mol.% Bi₂O₃·B₂O₃ tərkibli nümunələrdə dielektrik nüfuzluğun anomal artması müşahidə olunmuşdur. Anomal dəyişmə BO₃³⁻ ionlarının konsentrasiyasının artması ilə elektron polyarizasiyasının zəyiflənməsi və uyğun olaraq dipol-relaksasiyası müddətinin artması hesabına baş verdiyi ehtimal olunur.

Açar sözlər: sistem, boratlar, bismutsilisiyum, oksid şüşələr, dielektrik nüfuzluğu.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF DIELECTRIC PERMITTIVITY OF GLASSES OF 2Bi₂O₃·3SiO₂-Bi₂O₃·B₂O₃ SYSTEM

S.I.Bananyarli, R.N.Gasimova, Sh.S.Ismayilov

Temperature dependence of dielectric permittivity of alloys of 2Bi₂O₃·3SiO₂-Bi₂O₃·B₂O₃ (0-60 mol.% Bi₂O₃·B₂O₃) system has been studied. In the alloys with 15 and 20 mol.% Bi₂O₃·B₂O₃, as compared to the samples of compounds 6 and 10 mol.% Bi₂O₃·B₂O₃, an anomalous increase of dielectric permittivity has been revealed at 300÷540 K temperature range.

This anomaly is, perhaps, explained as being due to the fact that the rise in the concentration of ions BO₃³⁻, the electronic polarization weakens and correspondingly a dipole-relaxation ordering occurs.

Keywords: system, borates, bismuth-siliceous oxide glasses, dielectric permittivity.

Поступила в редакцию 16.04.2013.