

З. Ф. Манченко, Н. Н. Ермоленко

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И СИТАЛЛОВ

Боросодержащие стекла обладают высокими характеристиками диэлектрических свойств. Особое место среди них занимают кальциевоборатные стекла, сопротивление которых значительно превосходит сопротивление плавленого кварца [261]. Повышенное сопротивление и энергия активации электропроводности боросиликатных стекол А. А. Харьюзовым, О. В. Мазуриным и Н. М. Зубковой [262, 263] объясняется высокой прочностью связанности двухвалентных ионов с центрами борокислородных тетраэдров [263]. А. Оуэн [264] высокую энергию активации стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-CaO$ объясняет наличием в них нового типа проводимости — миграции кислородных ионов.

Электрические свойства титансодержащих бесщелочных стекол и ситаллов находятся в зависимости от окислительно-восстановительных условий их варки [265, 266]. При этом стекла, полученные в окислительных и нейтральных условиях, имеют более высокое сопротивление. Восстановительные условия варки приводят к резкому снижению диэлектрических характеристик стекол, которые приобретают свойства полупроводников [265]. Сама двуокись титана (до 10—15%) повышает сопротивление бесщелочных силикатных стекол [267].

В литературе нет единого мнения о природе проводимости бесщелочных стекол. Некоторые авторы [89, 268—271] придерживаются мнения о нещелочной проводимости бесщелочных стекол и ситаллов, осуществляемой ионами двухвалентных металлов и электронами в зависимости от состава исходного стекла. Другие [271, 272] объясняют проводимость стекол присутствием в них примесей ионов щелочных металлов.

В настоящей работе исследованы электрические свойства в интервале температуры 200—500°C закаленных стекол системы $SiO_2-TiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-CaO$ и прошедших тепловые обработки при температурах эндо- и экзоэффектов (рис. 1). Продолжительность обработки при температуре эндоэффектов составляла 4 часа и экзоэффектов — 1 час.

Исследовались стекла 30/6—29, содержащие 2,5 мол. % V_2O_5 и 9% TiO_2 , и стекло 26-V/512 с 5% V_2O_5 и 12,5% TiO_2 .

Как видно на рис. 2—3, температурная зависимость удельного объемного сопротивления в координатах $\lg \rho - \frac{1}{T}$ для изученных стекол носит экспоненциальный характер, т. е. подчиняется уравнению: $\rho = A l \frac{B}{T}$.

Абсолютная величина объемного сопротивления стекол находится в достаточно высоких пределах. При температуре 400°C значения удельного сопротивления лежат в пределах 10^{10} — 10^{11} ом·см. Энергия активации электропроводности, рассчитанная по формуле $E = 1,98 \frac{\Delta \rho}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}$, равна 1,45—1,6 эв.

Достаточно высокое значение электросопротивлений и энергии активации электропроводности исходных стекол дает возможность предположить ионный характер проводимости. Это предположение находится в соответствии с выводами других авторов [269—274].

Термообработка стекол в предкристаллизационном периоде приводит к увеличению электропроводности стекол на половину порядка (см. рис. 1—3). В дан-

ном случае, очевидно, дополнительно часть титана восстанавливается до трехвалентного и приводит к появлению электронной составляющей проводимости. О восстановлении титана можно судить по потемнению образцов. При этом абсолютные значения удельного электросопротивления обоих ситаллов уравниваются, стабилизируются и сближаются в пределах одного порядка.

Ситаллизация стекол по двухступенчатому режиму в температурной области кристаллизации анатаза (зона первого экзоэффекта) приводит к дальнейшему снижению почти на 1 порядок электросопротивления и энергии активации электропроводности. В этом случае (вероятно, за счет ухода части титана на построение кристаллической решетки анатаза и обогащения стекла ионами кальция) увеличивается доля ионной проводимости стекловидной фазы, составляющей основной скелет материала.

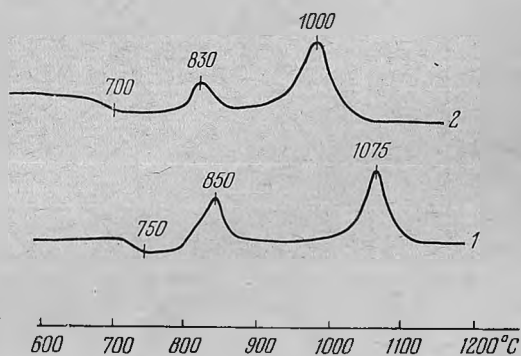


Рис. 1 Кривые ДТА стекол системы $SiO_2-TiO_2-V_2O_5-Al_2O_3-CaO$:
1—стекло 30/6-29 с 2,5 мол. % V_2O_5 ; 2—стекло 26-V/512 с 5% мол. V_2O_5 .

Термообработка опытных стекол по двухступенчатому режиму при кристаллизации их при температуре 2-го экзоэффекта приводит к формированию мелкодисперсного фарфоровидного материала, обладающего более высокой электропроводностью, чем исходные и частично закристаллизованные стекла (см. рис. 1—3).

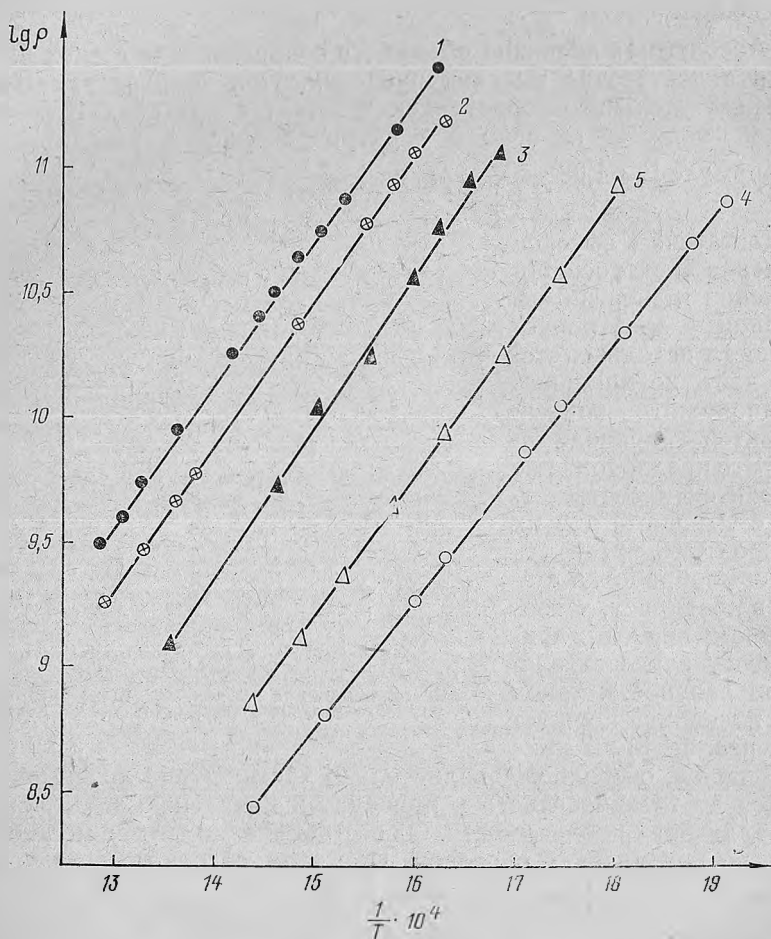


Рис. 2. Электрическое сопротивление исходного стекла 30/6-29 (1) системы $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—V}_2\text{O}_5\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ и прошедшего термообработку при температуре эндоэффекта (2), эндоэффекта и 1-го экзоэффекта (3), эндоэффекта и 2-го экзоэффекта (4), ситалла, полученного термопластическим методом (5).

Поскольку в ситалле остаточная стекловидная фаза представляет собой относительно небольшую величину, то преобладающее влияние на процесс проводимости ситалла должна оказывать

кристаллическая фаза [275—277]. Кристаллическая фаза опытных ситаллов состоит из анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и рутила. Следовательно, проводимость опытных ситаллов может осуществляться за счет перешедших в кристаллическую фазу двухвалентных ионов кальция и восстановленных до разной степени окисления ионов титана.

Сопrotивление ситаллов, полученных термопластическим методом (рис. 2—3) вследствие наличия небольших пор и пустот в материале, лежит в более высоких пределах, чем монолитных образцов, изготовленных методом стекольной технологии.

Таким образом, в результате изучения электропроводности стекол и ситаллов можно сделать следующие заключения.

Электропроводность бесщелочных алюмоборосиликатных стекол, содержащих TiO_2 , повышается по мере их кристаллизации и достигает максимальных значений у ситаллов. Вместе с тем абсолютные значения электропроводности лежат в достаточно низких пределах, позволяющих отнести эти материалы к классу диэлектриков.

Проводимость ситаллов в большей мере обеспечивается за счет кристаллической фазы, составляющей основу стеклокристаллического материала, и является смешанной: ионная осуществляется за счет двухвалентных катионов кальция, электронная — за счет ионов титана в разных формах окисления.

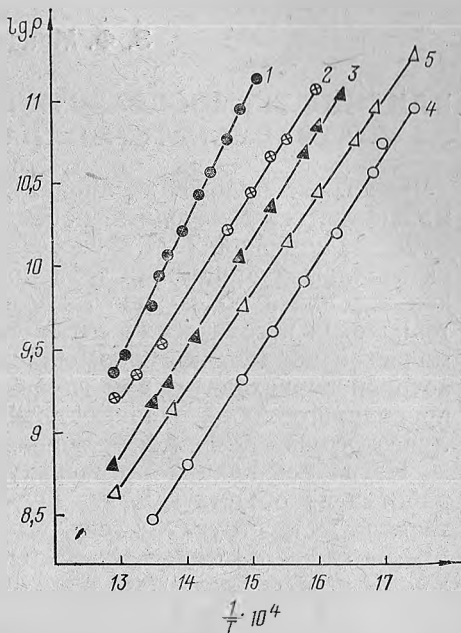


Рис. 3. Электросопротивление стекла 26-V/512 системы $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$. Обозначения такие же, как на рис. 2.