

Д. ф.-м. н. **Н. А. Дрокин**^{1,2}, д. т. н. **В. С. Кийко**³ (✉), **А. В. Павлов**⁴, **А. И. Малкин**³

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева», г. Красноярск, Россия

² ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», г. Красноярск, Россия

³ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

⁴ ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

УДК 661.845:666.3

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ БТ-30

Методом измерения полного комплексного сопротивления (импеданса) изучены электрофизические характеристики (BeO + TiO₂)-керамики, модифицированной микро- и наночастицами TiO₂ в количестве 30 мас. % (БТ-30). Определена дисперсия действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компонент диэлектрической проницаемости и удельной проводимости в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц и температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота. Большие значения ϵ' и ϵ'' в области низких частот характерны для структурно неоднородных материалов из-за накопления электрических зарядов на поверхности и внутри микрокристаллов. Впервые обнаружены два процесса диэлектрической релаксации, связанные с электрической проводимостью в объеме и по поверхности керамики. Рост проводимости с возрастанием частоты СВЧ-поля выше 1 МГц объясняется появлением релаксационной компоненты тока. Определена энергия активации статического сопротивления образцов керамики в зависимости от обратной температуры, которая мало зависит от массового содержания наночастиц TiO₂ и изменяется в диапазоне 0,024–0,10 эВ. Это также подтверждает существование двух независимых процессов проводимости, слабо зависящих от содержания наночастиц в составе керамики. При помещении такой керамики в высокочастотное электрическое поле образуются пространственные заряды, поле которых способствует созданию дополнительной поляризации и диэлектрических потерь.

Ключевые слова: (BeO + TiO₂)-керамика, электрофизические свойства, энергия активации электросопротивления.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на смену металлам и сплавам все чаще приходят огнеупорные керамические материалы, которые обладают не только жаростойкостью и высокой прочностью, но и особыми электрофизическими свойствами [1, 2], что способствует их широкому применению в электронной технике. К такой керамике относится и оксид бериллия, действительная диэлектрическая проницаемость ϵ' которого составляет 6,9–7,5, $\tan \delta \approx 3 \cdot 10^{-4}$ на частоте $f = 1$ МГц. При добавлении в состав керамики микро- и наночастиц TiO₂ ϵ' и электропроводность σ при соответствующей термообработке в восстановительной

атмосфере могут значительно изменяться [2–8]. В то же время изменяются и диэлектрические потери, что открывает широкие возможности ее использования в радио- и СВЧ-диапазонах длин волн [2–8]. Особый интерес представляет BeO-керамика с введением в ее состав оптимального количества микропорошка TiO₂ (30 мас. %) БТ-30. В настоящее время она используется в приборах электронной техники большой мощности в качестве материала поглотителя рассеянного СВЧ-излучения [2–8]. Физико-химическая интерпретация существования проводящего пространства в объеме (BeO + TiO₂)-керамики и на границе электрод – проводник, в которых перемещаются и локализуются носители заряда, а также природа проводимости пока не ясны [9]. Детального представления о процессах электрической поляризации и специфической релаксации пространственных зарядов, которые способны накапливаться на границах отдельных микрокристаллов, не существует.



В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

Работа посвящена экспериментальному изучению поведения электрофизических характеристик (BeO + TiO₂)-керамики, модифицированной микро- и наночастицами TiO₂, с изменением температуры и частоты. Исследования проводили в интервале от +25 до -194 °С в диапазоне частот электрического поля 100 Гц–100 МГц методом измерения полного комплексного сопротивления ($Z = Z' - iZ''$ (импеданса)) измерительной ячейки, изготовленной в виде плоского конденсатора, заполненного (BeO + TiO₂)-керамикой. Измерение частотных зависимостей импеданса образцов проводили на анализаторе цепей Agilent E5061B.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы получали путем спекания керамики при 1530 °С [2–6, 9] с последующим восстановлением в атмосфере водорода. Экспериментально установлено, что оптимальным режимом термообработки образцов в водороде с добавкой микро- и нанопорошка TiO₂ является температура 800 °С и длительность процесса 1,0–1,5 ч. После такой обработки образцы приобретали темно-серый цвет. Расход водорода составлял 1200±50 л/ч при давлении 30–50 мм вод. ст. Образцы (BeO + TiO₂)-керамики получали, исходя из соотношения: 70 мас. % BeO и 30 мас. % порошка TiO₂, состоящего из микро- и нанопорошка. При этом добавки нанопорошка изменяли в пределах 0,1–2,0 мас. %, остальное составлял микропорошок TiO₂ (см. таблицу), состоящий из агломерированных частиц размером от 5 до 45 нм.

Установлено, что керамика серий 1–5 обладала электропроводностью на постоянном токе при комнатной температуре. Исключение составляли образцы серии 6, имеющие диэлектрические свойства. Этот факт является труднообъяснимым. В дальнейшем планируется более подробно исследовать этот вопрос.

ИМПЕДАНСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ МИКРОПОРОШКА TiO₂

Рассмотрим вначале импедансные и электрофизические характеристики образца бериллиевой керамики с добавлением только микропорошка TiO₂ в количестве 30 мас. % (образец серии 1). На рис. 1 показаны частотные зависимости действительной и мнимой компонент импеданса

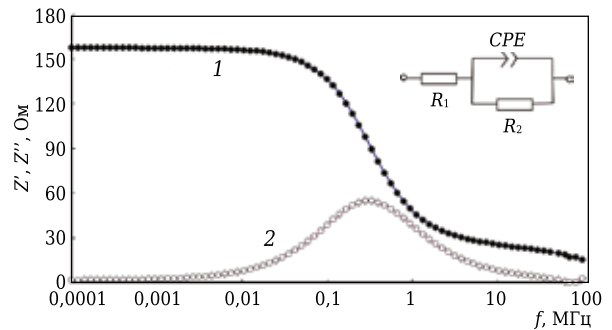


Рис. 1. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) компонент импеданса $Z'(f)$ и $Z''(f)$ и модель эквивалентной электрической схемы (на вставке) образцов серии 1

при комнатной температуре в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц.

Такой вид импедансного спектра обычно возникает в диэлектриках, которые предварительно можно сопоставить с простой электрической схемой, содержащей емкость C и параллельно с ней включенный резистор R^2 (см. рис. 1 на вставке). Резистор моделирует сопротивление образца серии 1 и электрические потери. Установлены численные результаты такого моделирования. Этот образец в измерительной ячейке обладает сопротивлением R_2 160 Ом (с учетом сопротивления контакта R_1). Емкость ячейки с образцом $C = 3 \cdot 10^{-9}$ Ф. Для этих значений время релаксации импеданса $\tau = 4,8 \cdot 10^{-7}$ с и частота релаксации $f = 3,26 \cdot 10^5$ Гц соответствует максимуму на частотной зависимости $Z''(f)$.

Для рассматриваемых образцов возникла необходимость введения дополнительного сопротивления R_1 (15 Ом), которое включено на входе электрической схемы последовательно с RC-цепью (см. рис. 1 на вставке). Это сопротивление возникает в области между металлическим электродом и поверхностью образца. Величина сопротивления R_1 , как правило, зависит от структуры и чистоты поверхности, наличия адсорбированной влаги или иных загрязнений и от качества прижима или прикатки контакта из индиевой фольги. Следует отметить, что переходное сопротивление R_1 в области низких частот лишь немного увеличивает статическое сопротивление образца, однако в области высоких частот, когда реактивное сопротивление

Состав и свойства BeO-керамики с добавками порошка TiO₂

Серия образцов	Состав керамики	Плотность, г/см ³	Наличие электропроводности
1	BeO + 30 мас. % TiO ₂ (мкм)	3,20	Проводник
2	BeO + 29,9 мас. % TiO ₂ (мкм) + 0,1 мас. % TiO ₂ (нм)	3,18	Проводник
3	BeO + 29,5 мас. % TiO ₂ (мкм) + 0,5 мас. % TiO ₂ (нм)	3,19	Проводник
4	BeO + 29,0 мас. % TiO ₂ (мкм) + 1,0 мас. % TiO ₂ (нм)	3,21	Проводник
5	BeO + 28,5 мас. % TiO ₂ (мкм) + 1,5 мас. % TiO ₂ (нм)	3,22	Проводник
6	BeO + 28,0 мас. % TiO ₂ (мкм) + 2,0 мас. % TiO ₂ (нм)	3,20	Диэлектрик

емкости образца существенно уменьшается, основное падение напряжения происходит на сопротивлении R_1 . Это приводит к уменьшению фазового угла, который даже может изменить знак и приводить к искажению диэлектрических характеристик.

Простая RC эквивалентная схема обычно служит лишь для предварительного анализа образцов. Для более точной аппроксимации эксперимента часто возникает необходимость использования более сложных эквивалентных схем. Для данного образца обычная емкость C заменяется на специальный частотно-зависимый (CPE₁) элемент с начальной емкостью $P_1 = 3,52 \cdot 10^{-8}$ Ф и ее относительным изменением по частоте $n_1 \approx 0,84$ (вставка на рис. 1). Так как эта емкость обладает частотной зависимостью, это означает наличие дисперсии ε . Частотные зависимости ε и удельной σ для керамики ВеО + 30 мас. % TiO₂ (мкм) показаны на рис. 2.

Действительная и мнимая компоненты ε на низких частотах аномально возрастают, что объясняется накоплением зарядов около электродов или на границах микроструктур. С повышением частоты происходит немонотонное уменьшение ε до величины $\varepsilon' = 34-35$ на частоте $f = 100$ МГц. Мнимая компонента ε'' также уменьшается с ростом частоты, но остается достаточно большой по величине ($\varepsilon'' \geq 100$). Тангенс угла потерь $\tan \delta$ этого образца на частоте 100 МГц не опускается ниже 2. Возрастание ε' в области высоких частот обычно связывают либо с наличием прыжковой

проводимости, либо с запаздыванием смещения носителей заряда внутри проводящих структур. В этом случае возникает дополнительная активная проводимость релаксационного типа.

Исследуемый образец серии 1 с введенными микрочастицами TiO₂ обладает достаточно большой ε даже на высоких частотах и проводимостью, которая, вероятно, возникает в межкристаллитных прослойках. Эта проводимость может быть обусловлена обменом валентными электронами между существующими оксидными фазами титана. В такой керамике с микрочастицами TiO₂ могут существовать и отдельные проводящие макроскопические области, чередующиеся с диэлектрическими участками. В этом случае возникающая поляризация на границах этих областей также может являться источником аномального увеличения компонент диэлектрической проницаемости, особенно на низких частотах. Это говорит о том, что прыжковый механизм проводимости, связанный с обменом электронами между локализованными состояниями ионов $Ti^{2+} \rightleftharpoons Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+}$, осуществляется как в объеме кристаллитов, так и в межкристаллитных прослойках. Наблюдаемые сравнительно большие значения компонент диэлектрической проницаемости в области низких частот обусловлены миграционной поляризацией керамики, связанной с накоплением заряженных частиц на границах раздела между кристаллитами и на существующих дефектах поликристаллической структуры [9].

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИМПЕДАНСА ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ СЕРИИ 1

Электрофизические свойства исследуемой керамики сильно зависят от температуры, в частности, при охлаждении быстро растет электросопротивление керамики [2, 3]. Для определения активационных процессов проводимости и дисперсии ε образцов керамики ВеО + 30 мас. % TiO₂ (мкм) впервые были проведены измерения спектров импеданса в диапазоне от +25 до -194 °С. На рис. 3 показаны частотные зависимости действительной и мнимой компонент импеданса рассматриваемого образца серии 1, полученные при охлаждении до -100 °С.

При данной температуре Z' увеличилась до 2,75 кОм, а R_1 уменьшилось до 1 Ом, f_1 понизилась до значения $2,5 \cdot 10^4$ Гц. На Z'' отчетливо проявилась вторая область диэлектрической релаксации на частоте $f_1 = 3,7 \cdot 10^6$ Гц (см. рис. 3).

Схемотехническое моделирование такого поведения компонент импеданса в данном случае потребовало усложнения эквивалентной электрической схемы. Наиболее вероятная модель импеданса при данной температуре показана на рис. 3 (см. вставку). Для моделирования выявленных двух релаксационных процессов в эквивалентную схему, содержащую элемент CPE₁

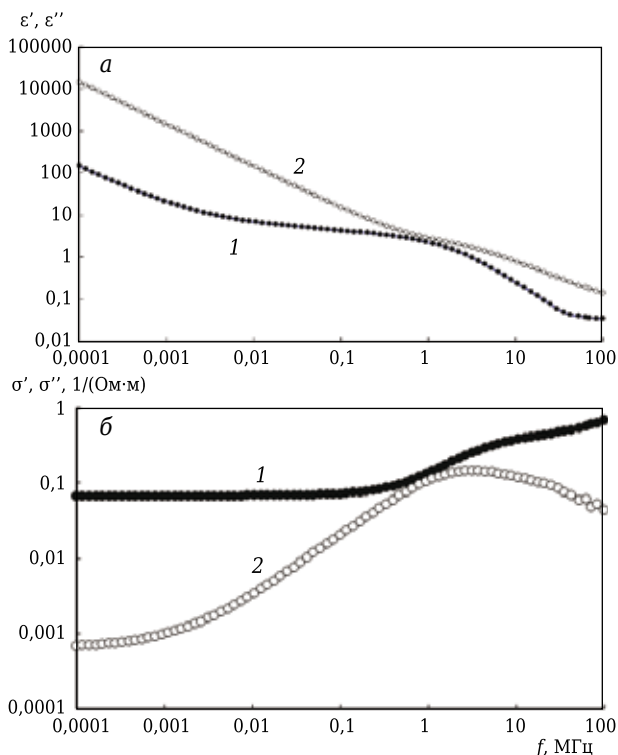


Рис. 2. Частотные зависимости образца серии 1: а — $\varepsilon'(f)$ (1) и $\varepsilon''(f)$ (2); б — $\sigma'(f)$ (1) и $\sigma''(f)$ (2)

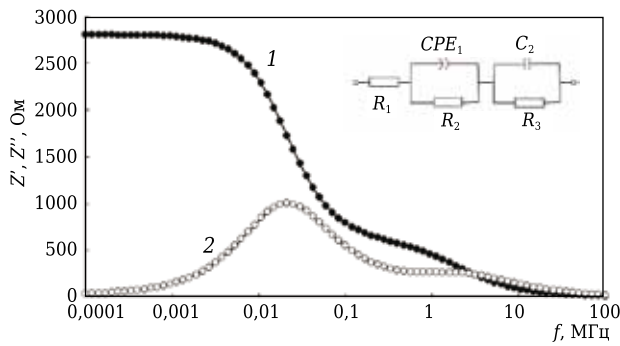


Рис. 3. Частотные зависимости действительной $Z'(f)$ (1) и мнимой $Z''(f)$ (2) компонент импеданса и модель эквивалентной электрической схемы (на вставке) для образцов серии 1 при $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$

и сопротивление R_2 , добавлено дополнительное звено, состоящее из параллельно включенной емкости $C_1 = 3,28 \cdot 10^{-10}$ Ф и резистора R_3 .

Переходное сопротивление контакта $R_1 = 8$ Ом имеет немного большее значение по сравнению со значением при комнатной температуре, а сопротивления R_2 и R_3 в сумме показывают общее сопротивление керамики ($\approx 2,7$ кОм). Элемент CPE_1 с показателем степени $n = 0,79$ по-прежнему соответствует частотно-зависимой емкости, а дополнительная емкость второго звена $C_1 = 3,28 \cdot 10^{-10}$ Ф и резистор $R_3 = 2093$ Ом определяют время высокочастотной релаксации $\tau = C_1 \cdot R_3 = 6,87 \cdot 10^{-7}$ с, что соответствует частоте релаксации $f = 3,7 \cdot 10^6$ Гц. При дальнейшем понижении температуры до $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ оба релаксационных максимума равномерно смещаются в область низких частот (рис. 4).

При этой температуре Z' увеличилась до 76 кОм, а R_1 осталось неизменным (8 Ом). Оба релаксационных максимума сдвинулись в область низких частот $f_1 = 1,4 \cdot 10^3$ и $f_2 = 5,5 \cdot 10^4$ Гц. На рис. 5 показаны частотные зависимости действительной и мнимой компонент ε и σ , полученные при охлаждении образца до $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Действительная компонента ε' на низких частотах так же, как и при комнатной температуре, достигает огромных значений, но на высоких частотах ε' уменьшается до 60 (см. рис. 5, а). При этом действительная и мнимая компоненты проводимости немонотонно возрастают с ростом частоты (см. рис. 5, б). На низкой частоте $f = 100$ Гц при понижении температуры от комнатной до $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$ значение действительной компоненты проводимости σ' уменьшается по сравнению со значением при комнатной температуре приблизительно на 3 порядка. На рис. 6 показана температурная зависимость измеренного на частоте 100 Гц статического сопротивления R данной керамики в логарифмических координатах в зависимости от обратной температуры и определено изменение энергии активации E_a .

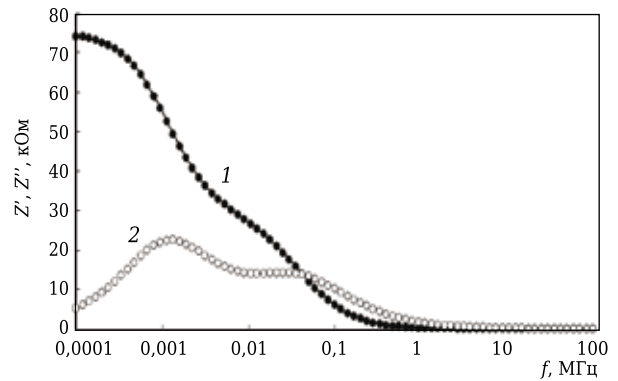


Рис. 4. Частотные зависимости $Z'(f)$ (1) и $Z''(f)$ (2) для образца серии 1 при $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$

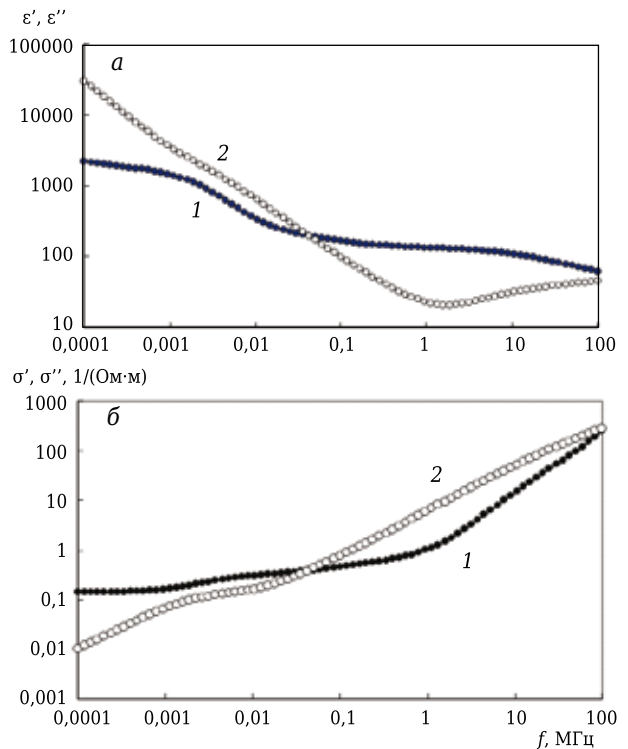


Рис. 5. Частотные зависимости образца серии 1 при $-194\text{ }^{\circ}\text{C}$: а — $\varepsilon'(f)$ (1) и $\varepsilon''(f)$ (2); б — $\sigma'(f)$ (1) и $\sigma''(f)$ (2)

При температурах в интервале от $+25$ до $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ энергия активации изменяется от 0,095 до 0,024 эВ. Это говорит о существовании в этой керамике двух механизмов переноса носителей зарядов, один из которых может быть связан с обменом валентными электронами между кластерами с оксидными фазами титана, а другой, активационный процесс переноса зарядов, может происходить, например, по поверхности образца. Несмотря на то, что с понижением температуры частотные зависимости импеданса сильно изменяются, они по-прежнему аппроксимируются двухзвенной электрической схемой. Неоднородная поликристаллическая структура в керамике, обладающая, как правило, различными дефектами, оказывает су-

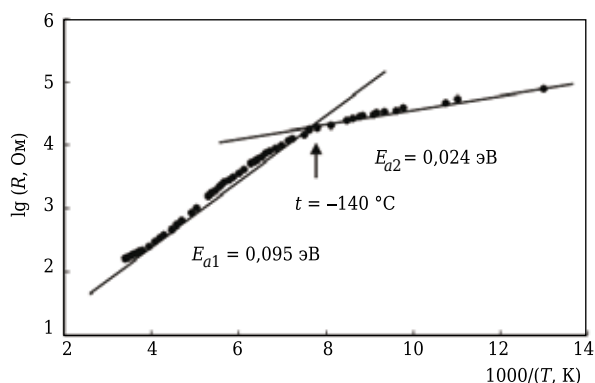


Рис. 6. Зависимость логарифма статического сопротивления и энергии активации образцов керамики серии 1 от обратной температуры

шественное влияние не только на частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, но и на частотные зависимости комплексной удельной проводимости.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА ИМПЕДАНСНЫЕ СПЕКТРЫ КЕРАМИКИ БТ-30

Рассмотрим электрофизические характеристики бериллиевой керамики, в которую в качестве примеси вводили микрочастицы и наночастицы TiO_2 , составляющие в сумме 30 мас. % (образцы серий 2–6). Предварительные измерения импеданса керамических образцов с использованием не только индиевых, но и других металлических контактов показали, что электрическое сопротивление образцов изменялось в процессе измерений как на постоянном, так и на переменном токе. Для удаления адсорбированной на поверхности влаги образцы выдерживали при повышенных температурах (50–60 °C). Также проводили тренировки образцов в электрическом поле и чистку их поверхности микропорошком. Установлено, что поверхностное сопротивление образцов может изменяться в зависимости от многих факторов: типа металлических контактов и способа их нанесения на поверхность, технологии получения, неравномерности распределе-

ния восстановленных фаз TiO_2 и распределения микрокристаллов BeO и TiO_2 , имеющих различные размеры. Сопротивление образцов серий 2–5 уменьшалось при выдержке на воздухе при комнатной температуре. Это может быть связано с адсорбцией на их поверхностях полярных молекул и радикалов, обусловленной наличием у BeO и TiO_2 пьезо- и пьезоэлектрических свойств. Исключение составляют образцы серии 6, сопротивление которых, наоборот, увеличилось. После различных манипуляций сопротивление образцов серий 2–5 находилось в пределах 50–100 Ом. Результаты измерений частотной зависимости сопротивления на образце серии 2 показаны на рис. 7.

Активная компонента проводимости $\sigma'(f)$ почти не имеет дисперсии и лишь на частотах $f > 1$ МГц немного возрастает. Приблизительно такие же частотные зависимости проводимости установились и у образцов серий 4, 5. Их диэлектрическая проницаемость искажена сравнительно высокой проводимостью. Образцы серии 3 оставались относительно высокоомными (около 800 Ом).

На рис. 8 показаны результаты импедансных измерений образцов серии 6 с содержанием 2,0 мас. % микропорошка TiO_2 . После чистки, сушки и других манипуляций с поверхностью их сквозное сопротивление не снизилось меньше 1,2 кОм.

Даже при комнатной температуре $Z''(f)$ образцы серии 6 имеют два хорошо выраженных максимума на частотах $f_1 = 1,5 \cdot 10^5$ Гц и $f_2 = 2 \cdot 10^6$ Гц, что также указывает на существование двух процессов проводимости данного образца.

На рис. 9 показана температурная зависимость измеренного на частоте 100 Гц статического сопротивления R образцов серии 6 в логарифмических координатах в зависимости от обратной температуры, а также определено изменение энергии активации.

Полученные значения энергии активации близки по величине к значениям образцов серии 1, в которых TiO_2 в количестве 30 мас. % полностью состоял из микропорошка. Смена энергии акти-

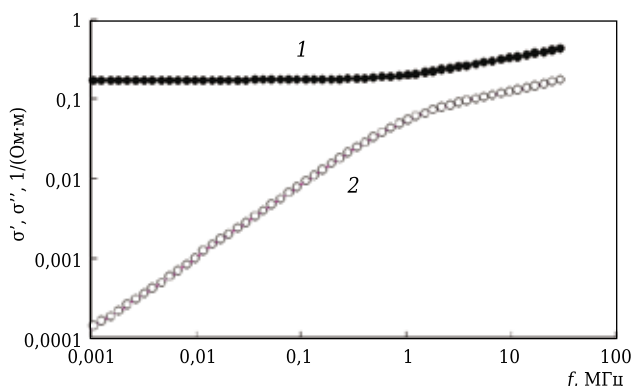


Рис. 7. Частотная зависимость σ' (1) и σ'' (2) образца серии 2

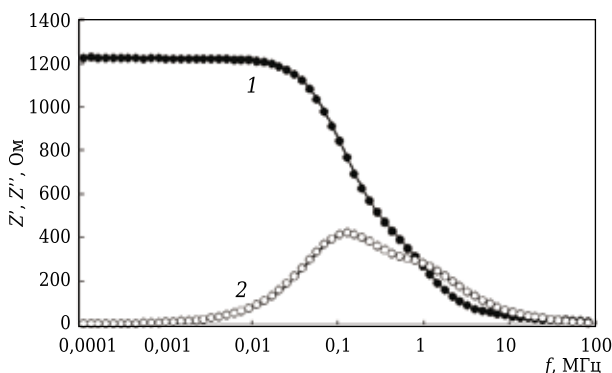


Рис. 8. Частотная зависимость $Z'(f)$ (1) и $Z''(f)$ (2) для образца серии 6 при +25 °C

вазии также происходит при температуре около -130 °С. Наночастицы TiO_2 могут не принимать непосредственного участия в проводимости, но они стимулируют или, наоборот, подавляют обмен электронами между различными по валентности ионами титана. Приблизительно такой же по величине энергией активации электросопротивления обладают и более проводящие образцы керамики серий 3–5.

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -КЕРАМИКИ С ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ОКСИДОВ BeO И TiO_2

$(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамику в настоящее время используют в электронной технике как материал — поглотитель рассеянного СВЧ-электромагнитного излучения. Для поглощения излучения и возникновения электропроводящей фазы внутри керамики проводят восстановительные обжиги [2–9]. При этом процесс восстановления осуществляют в неравновесных условиях в вакууме, в восстановительной атмосфере, включающей газы CO и H_2 . Ионы титана в процессе термообработки $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики могут находиться, вероятно, в двух-, трех- и четырехвалентном состояниях. Это способствует возникновению электронного обмена между локализованными состояниями ионов $\text{Ti}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+}$. Как известно, в системе $\text{Ti}-\text{O}$ основными конденсированными фазами являются пять оксидов, наиболее тугоплавким из которых является TiO_2 с температурой плавления 1912 °С. Для остальных оксидов она составляет 1837 (Ti_2O_3), 1777 (Ti_3O_5), 1757 (TiO) и 1687 °С (Ti_4O_7). В процессе спекания при 1530 °С и обработки в восстановительной атмосфере в $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамике могут образовываться твердые растворы ($\text{TiO}_2 + \text{TiO} + \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{Ti}_2\text{O}_3$ и др.), представляющие собой конденсированную, жидкую и газообразную фазы на основе TiO_2 и, вероятно, BeO . Массовая доля наиболее термически стабильного TiO_2 в керамике во всем диапазоне температур остается преобладающей.

В $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамике с помощью электронной микроскопии обнаружено существование твердой фазы TiO_2 и жидкого раствора [2–6, 9], растекающегося при определенной температуре по поверхности BeO микрокристаллов, вероятно представляющего собой смесь оксидов как компонентов раствора $\text{Ti}_4\text{O}_7 + \text{TiO} + \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{Ti}_2\text{O}_3$. Таким образом, конденсированная среда, образующаяся при нагревании TiO_2 в восстановительной атмосфере, не является только исходным оксидом TiO_2 в твердом или жидком состояниях. В настоящее время детально не установлены химические превращения, протекающие в условиях высокотемпературного синтеза $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики, а также состав

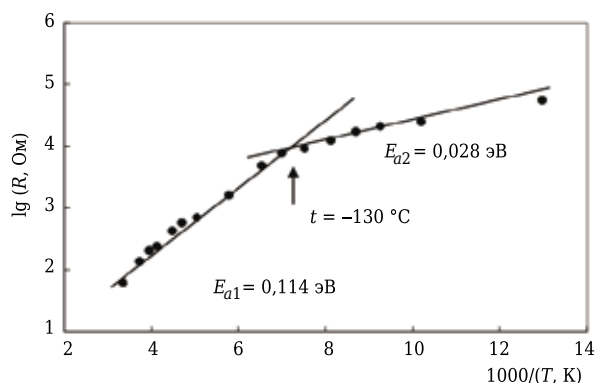


Рис. 9. Зависимость логарифма статического сопротивления и энергии активации образца керамики серии 6 от обратной температуры

вы конденсированной среды и газовой фазы при нагревании $\text{BeO} + \text{TiO}_2$ в восстановительной атмосфере.

Рентгенофазовым методом установлено, что в образцах $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики наряду с рефлексами от кристаллической структуры BeO фиксируются дифракционные пики TiO_2 , соответствующие кристаллическим модификациям рутила и анатаза, а также фон в области малых углов, указывающий на некоторое количество аморфной фазы. Наличие низкотемпературной модификации TiO_2 после термообработки образцов керамики выше 900 °С, вероятно, связано с образованием твердых растворов на основе TiO_2 , имеющих структуру, близкую к модификации анатаза. Кроме того, зафиксированы слабые рефлексы, соответствующие, вероятно, карбиду титана и другим фазам, которые идентифицировать пока не удается.

На оптическом микроскопе в составе $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики зафиксировано несколько фаз, отвечающих кристаллическим модификациям оксида бериллия, диоксида и карбида титана, стеклу, а также неизвестным фазам в сравнительно малом количестве [2, 3].

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в составе $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики после термообработки в восстановительной среде при -196 °С без облучения рентгеновским излучением зафиксирован электронный сигнал, соответствующий иону Ti^{3+} со следующими параметрами спинового гамильтониана: $g = 1,940 \pm 0,05$; и $\Delta H = (115 \pm 0,5)$ Гс [2, 3, 10]. Ионы Ti^{2+} и Ti^{4+} методом ЭПР не регистрируются. При нагревании керамических образцов в области от -196 до ~ -140 °С сигнал ЭПР исчезал. Широкие и интенсивные сигналы ЭПР от ионов Ti^{3+} при -196 °С у образцов керамики $\text{BeO} + 30$ мас. % TiO_2 (мкм), вероятно, связаны с образованием на поверхности BeO и зерен TiO_2 кластеров типа $\text{Ti}^{3+}-\text{O}_2-\text{Ti}^{3+}$, у которых имеется сильное обменное взаимодействие между ионами Ti^{3+} . Возможно также образование кластеров типа

$Ti^{3+}-O_2-Ti^{4+}$, где обменное взаимодействие несколько меньше. Исчезновение сигнала ЭПР от ионов Ti^{3+} примерно при $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ совпадало с изменением энергии активации электросопротивления в процессе нагревания образцов керамики в диапазоне от -196 до $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 6, 9). Перегиб на зависимостях энергии активации электросопротивления от температуры примерно при $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, вероятно, связан с разупорядочением структуры $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики и сопровождается наличием скрытого фазового перехода [2, 10–12]. Дополнительная прокалка на воздухе (при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводила к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР и к его уширению (ΔH до 170 Гс). Процесс восстановления TiO_2 (когда валентность изменяется в ряду $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$) сопровождается увеличением электропроводности и окрашивания $(\text{BeO} + \text{TiO})$ -керамики в более темный цвет [2, 3].

Степень восстановления TiO_2 в BeO -керамике связана с величиной диэлектрических потерь. Отклонение TiO_2 от стехиометрического состава ведет к сильному изменению его электрофизических свойств (см. рис. 1–5, 7–9). В диапазоне от -196 до $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ была исследована температурная зависимость электросопротивления образцов $\text{BeO} + 30\text{ мас. \% TiO}_2$ (мкм). Такая зависимость характерна для полупроводникового (с n -типом проводимости) восстановленного TiO_2 . При температуре, близкой к комнатной, электросопротивление керамики $\text{BeO} + 30\text{ мас. \% TiO}_2$ (мкм) значительно уменьшается (примерно в 1000 раз) по сравнению с электросопротивлением при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2, 3].

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в керамике $\text{BeO} + 30\text{ мас. \% TiO}_2$ (мкм) + C с неконтролируемой примесью углерода после термообработки в восстановительной атмосфере обнаружены микроскопические области, которые сильно различались по величине подзарядки поверхности [11]. Анализ фотоэлектронных спектров керамики $\text{BeO} + 30\text{ мас. \% TiO}_2$ (мкм) + C показал, что в спектрах имеются две составляющие электронных пиков $\text{Be}1s$, $\text{C}1s$, $\text{Ti}2p$, сдвинутые на шкале энергий друг относительно друга примерно на $3,8\text{ эВ}$. Эти составляющие отвечают одинаковым химическим формам Be , C и Ti , но располагаются на разных участках поверхности микроструктур BeO и TiO_2 с индивидуальной зарядкой. Одни формы Be , C и Ti принадлежат поверхности микроструктур с хорошей проводимостью, другие участки обладают высокими диэлектрическими свойствами. Таким образом, $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамика обладает большой разупорядоченностью структуры. Установлено, что на участках керамики с повышенной проводимостью содержание Ti существенно выше, чем Be . Согласно данным РФЭС, примерно по-

ловиной атомов Ti в форме его оксида входит в состав проводящей фазы, которая включает также около $10\text{--}20\text{ ат. \% Be}$ в виде BeO . Характерным для керамики $\text{BeO} + 30\text{ мас. \% TiO}_2$ (мкм) является образование проводящих областей на поверхности микроструктур BeO и TiO_2 , обладающих диэлектрическими свойствами, на которых, вероятно, располагаются слои восстановленного TiO_2 , образующие электропроводящие поверхности. Наличие таких фаз приводит к изменению характера электропроводности керамики $\text{BeO} + 30\text{ мас. \% TiO}_2$ (мкм) [2, 3, 9, 11]. Внешнее электрическое поле при движении электрических зарядов в керамике может приводить к их накоплению на дефектах структуры, границах, включениях, неоднородностях, дислокациях, примесях, восстановленных слоях оксидов, ионных вакансиях, кластерах на поверхности микроструктур BeO и TiO_2 . Это сопровождается, вероятно, возникновением объемно-зарядной поляризации, характерной для слоистых или содержащих различные включения диэлектриков. В $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамике может возникать также миграционная поляризация, которая наблюдается в неоднородных диэлектриках, имеющих проводящие включения с различной электрической проводимостью [1]. Признаком ее существования является аномально большое возрастание действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, наблюдаемое в области низких частот (см. рис. 2, 5). С увеличением частоты свыше 1 МГц значения диэлектрической проницаемости у образцов $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики с добавлением порошка TiO_2 , имеющего как микро-, так и наноразмеры, уменьшаются. В этом случае диэлектрическая проницаемость керамики во многом обусловлена только поляризацией ее кристаллической структуры. При этом значения удельной проводимости в данном частотном диапазоне, наоборот, значительно увеличиваются (см. рис. 2, 5, 7).

Оксиды Be и Ti относятся к сегнетопирозлектрикам, обладают спонтанной поляризацией и характеризуются наличием у них доменной структуры [2, 3, 10, 12]. В случае неоднородной структуры керамики может происходить накопление заряда и перераспределение электрического поля на границах раздела зерен BeO и TiO_2 . Таким образом, $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамика — это неоднородный диэлектрик, содержащий полярные и заряженные группы или полупроводниковые слои в своей структуре. При помещении такой керамики в высокочастотное электрическое поле свободные заряды и кластеры смещаются и концентрируются на граничных слоях микроструктур BeO и TiO_2 , образуя пространственные заряды, поле которых способствует образованию различных видов поляризационных явлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы керамики БТ-30 с добавкой микро- и наночастиц TiO_2 (в сумме 30 мас. %). Содержание нанопорошка в $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамике изменялось от 0,1 до 2,0 мас. %. Определена дисперсия действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости и удельной проводимости в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц и температур от комнатной до температуры кипения жидкого азота. Кластерная структура $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики отражается на значениях частотных характеристик ϵ и σ . Большие значения ϵ' и ϵ'' в области низких частот характерны для структурно неоднородных материалов из-за накопления электрических зарядов на поверхности и внутри микрокристаллов. Такая закономерность связана с поляризацией проводящих микро- и нанокластеров, находящихся в керамике. Рост проводимости с возрастанием частоты СВЧ-поля выше 1 МГц объясняется появлением релаксационной компоненты тока. Импедансные спектры керамики моделировали соответствующими эквивалентными схемами, на основе

которых обсуждали вероятные механизмы электрической поляризации и проводимости. Впервые обнаружены два процесса диэлектрической релаксации, связанные с электрической проводимостью в объеме и по поверхности керамики. Определена энергия активации E_a статического электросопротивления образцов керамики, которая также мало зависит от массового содержания наночастиц TiO_2 и меняется в зависимости от температуры в диапазоне от 0,024 до 0,10 эВ. Это также подтверждает существование двух независимых процессов проводимости, слабо зависящих от содержания наночастиц в составе керамики. Установлено, что при подготовке образцов к измерениям существенную роль играет состояние их поверхности. Выдержка образцов серий 2–5 на воздухе при комнатной температуре показала, что их электропроводность увеличивалась. Это может быть связано с адсорбцией на поверхности керамики полярных молекул и радикалов, обусловленной наличием у BeO и TiO_2 пьезо- и пирозлектрических свойств.

Библиографический список

1. **Беляев, Б. А.** Исследование электрофизических характеристик катион-замещенной керамики гексаалюмината бария методом импедансной спектроскопии / Б. А. Беляев, Н. А. Дрокин, В. А. Полубояринов // ФТТ. — 2018. — Т. 60, вып. 2. — С. 266–275.
2. **Куйко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.
3. **Куйко, В. С.** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе BeO / В. С. Куйко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8–17.
4. **Kiiko, V. S.** Microstructure and electric conductivity of composite $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ ceramics / V. S. Kiiko, M. A. Gorbunova, Yu. N. Makurin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 429–434.
5. **Куйко, В. С.** Микроструктура и электропроводность композиционной $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики / В. С. Куйко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 68–74.
6. **Kiiko, V. S.** Composite $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -ceramic for electronic engineering and other fields of technology / V. S. Kiiko, A. V. Pavlov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 57, № 6. — P. 423–426.
7. **Куйко, В. С.** Композиционная $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамика для электронной и других областей техники / В. С. Куйко, А. В. Павлов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 64–70.
8. **Kiiko, V. S.** Production and thermophysical properties of BeO -ceramics with the addition of nanocrystalline titanium dioxide / V. S. Kiiko, A. V. Pavlov, V. A. Bykov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 6. — P. 616–622.
9. **Куйко, В. С.** Получение и теплофизические свойства BeO -керамики с добавками нанокристаллического диоксида титана / В. С. Куйко, А. В. Павлов, В. А. Быков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 11. — С. 57–63.

10. **Вайснаур, В. Я.** Бериллиевая керамика для современных областей техники / В. Я. Вайснаур, В. С. Куйко // Вестник воздушно-космической обороны. — 2018. — № 1 (17). — С. 59–69.
11. **Куйко, В. С.** Теплопроводность и перспективы применения BeO -керамики в электронной технике / В. С. Куйко, В. Я. Вайснаур // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.
12. **Lepeshev, A. A.** Features of the preparation and study of electrophysical characteristics $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -ceramics by Impedance spectroscopy / A. A. Lepeshev, A. V. Pavlov, N. A. Drokin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60, № 3. — P. 309–317.
13. **Лепешев, А. А.** Особенности получения и исследование электрофизических характеристик $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики методом импедансной спектроскопии / А. А. Лепешев, А. В. Павлов, Н. А. Дрокин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 55–63.
14. **Куйко, В. С.** Аномальные свойства BeO и керамики на его основе / В. С. Куйко // Неорг. материалы. — 2001. — Т. 37, № 11. — С. 1397–1401.
15. **Куйко, В. С.** Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия сложной оксидной керамики: $\text{BeO-TiO}_2\text{-C}$ / В. С. Куйко, М. В. Кузнецов, А. Л. Ивановский // Стекло и керамика. — 2010. — № 10. — С. 16–21.
16. **Мазуренко, В. Г.** Динамика решетки и аномальные физические свойства оксида бериллия : автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. — Свердловск : УПИ, 1981. — 22 с. ■

Получено 18.05.20

© Н. А. Дрокин, В. С. Куйко,
А. В. Павлов, А. И. Малкин, 2020 г.