

Л. М. Силич

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СТЕКОЛ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕРМООБРАБОТКИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ТИТАНО-ЦЕЛЬЗИАНОВОЙ К ТИТАНО-АНОРТИТОВОЙ СИСТЕМЕ

Исследование бесщелочных систем, содержащих двухвалентные катионы с различными по величине ионными радиусами, представляет несомненный интерес с точки зрения получения как стекол, так и ситаллов с повышенными физико-механическими свойствами.

В данной работе исследовалось изменение электропроводности стекол в зависимости от термообработок при переходе от системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ к системе $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Внимание исследователей к ситаллам данных систем обусловлено характерными особенностями каждой из них. Цельзиан ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), выпадающий в качестве основной кристаллической фазы в системе $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$, представляет собой полевои шпат с объемноцентрированной решеткой. С химической точки зрения его можно рассматривать как бариевый анортит, в котором атомы кальция замещены атомами бария. Атомы кремния и алюминия в цельзиане распределены по тетраэдрическим положениям структуры с большой степенью упорядоченности. Температура ликвидуса цельзиана составляет 1740° , что дает возможность ожидать относительную стабильность диэлектрических свойств в широком интервале температур. Его химический аналог — анортит — $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ также характеризуется высокой степенью упорядоченности структурных элементов и отличается повышенной тугоплавкостью. Одновременное присутствие в составе ионов бария и кальция должно привести к повышению физико-механических свойств материала.

Многие исследователи [1, 2] указывают на то, что электропроводность многокомпонентных бесщелочных стекол имеет в основном ионный характер. Простые катионы гораздо более подвижны, нежели сложные кремнекислородные анионы, что обусловлено прежде всего небольшими размерами катионов, т. е. в стекле возможна только униполярная проводимость.

Данные по изучению проводимости бариево-силикатных стекол с помощью радиоактивных изотопов [3] показывают, что перенос электричества в этих стеклах осуществляется ионами бария.

Электропроводность стекол сильно зависит не только от состава и температуры, но и от предшествующей термической обработки. Поскольку структуре стекол свойственны искажения и дефекты пространственной решетки, то очевидно, что их электропроводность будет выше, чем у кристаллов того же состава.

А. Я. Кузнецов [4], рассматривая причины снижения электропроводности при кристаллизации, объяснил данное явление упрочнением химических связей и повышением энергии активации движения катионов.

Для исследования влияния термообработок на электропроводность стекол и энергию активации электропроводности было взято четыре состава с постоянным содержанием SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и общим содержанием двухвалентных ионов, равным 15 мол. %.

Состав	Содержание двухвалентных ионов
B_{15}	15% BaO
$B_{10}C_5$	10% BaO + 5% CaO
B_5C_{10}	5% BaO + 10% CaO
C_{15}	15% CaO

Данные стекла подвергались одноступенчатым термообработкам по режимам: 850, 880, 910, 940° с выдержкой при этих температурах 4 ч. Измерение объемного сопротивления производилось на ламповом мегомметре типа МОМ-4 на образцах диаметром 8 мм и длиной около 10 мм при температурах выше 350°, что способствовало быстрому завершению теплово-й ионной поляризации.

Как видно из рис. 1, для изученных составов температурная зависимость удельного сопротивления в координатах

$\lg \rho - \frac{1}{T}$ подчиняется экспоненциальному соотношению

$\rho = Ae^{\frac{B}{T}}$, где A и B — постоянные; T — абсолютная температура; e — основание натурального логарифма.

Все стекла характеризуются падением электрсопротивления с ростом температуры термообработки. Причем, если для чисто бариевого состава оно незначительно и составляет все-

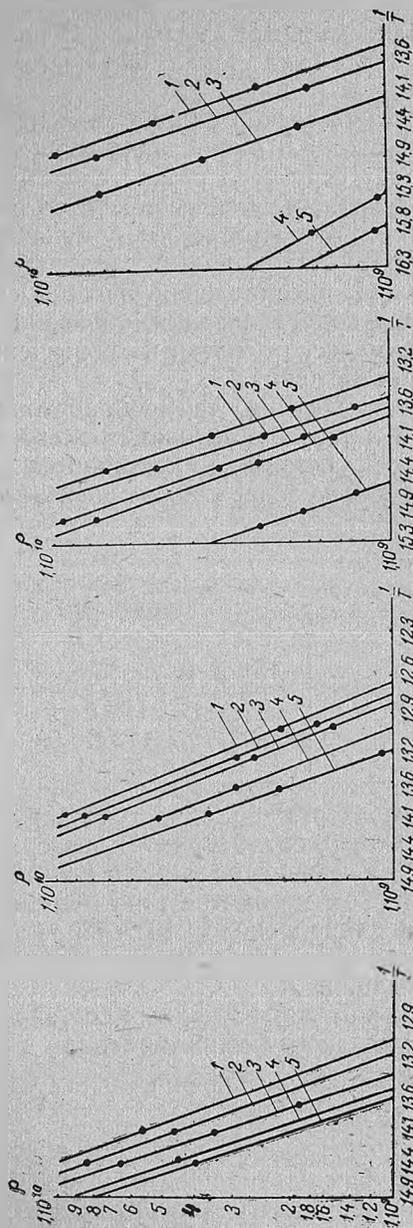


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления составов V_{15} , $V_{10}C_5$, V_5C_{10} , C_{15} ;

1 — исходное стекло; 2, 3, 4, 5 — стекла, прошедшие термообработку соответственно при температурах 850, 880, 910, 940° в течение 4 ч.

го лишь половину порядка, то с увеличением концентрации СаО падение сопротивления становится более интенсивным и достигает своей максимальной величины у состава с 15% СаО. Сравнивая между собой сопротивление стекол, неподвергавшихся термообработке, можно заметить, что первая добавка СаО (5%) вместо ВаО вызывает некоторое снижение электропроводности. Последнее, возможно, связано с тем, что первые добавки вводимого катиона занимают места более слабо закрепленных ионов или свободных вакансий в стекле и укрепляют его структуру.

С помощью рентгенофазного анализа было обнаружено, что при термообработке, начиная с 880° , выпадают в качестве основных кристаллических фаз рутил и целезиан у составов B_{15} и $B_{10}C_5$ и рутили и анортит у составов C_{15} и B_5C_{10} . Поскольку стекла не полностью закристаллизованы даже при термообработке 940° —4 ч, перенос электричества осуществляется, очевидно, стекловидной фазой. Можно предположить, что окись алюминия в данном случае играет положительную роль в повышении сопротивления исходных стекол. На повышение электросопротивления и энергии активации электропроводности свинцовосиликатных стекол при добавке Al_2O_3 указывают Г. О. Карапетян, В. А. Цехомский, Д. М. Юдин [1]. Занимая место кремния в тетраэдре, алюминий образует дополнительный отрицательный заряд. Мостиковые кислороды, получая избыточный отрицательный заряд, увеличивают свою поляризуемость и усиливают взаимодействие с катионами (Ba^{2+} , Ca^{2+}), тем самым ограничивая свободу их передвижения. С повышением температуры обработки и увеличением количества кристаллической фазы все больше алюминия уходит из стекловидной фазы в кристаллическую, что способствует повышению электропроводности. Выкристаллизовываясь из стекла, целезиан и анортит поглощают весь алюминий, оставляя стекловидную фазу в первом случае в виде бариевого, а в другом — в виде кальциевого силиката со значительно пониженным количеством катионов. Более резкое падение сопротивления у кальциево-бариевого и у кальциевого составов по сравнению с чисто бариевым, видимо, вызвано большей подвижностью катиона кальция.

Исследовалась зависимость изменения энергии активации электропроводности стекол от режима термообработки. Энергия активации проводимости рассчитывалась по формуле

$$E = 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{\lg \rho_1 - \lg \rho_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \text{ эВ.}$$

Наблюдается определенная корреляция изменения энергии активации стекол от термообработок при переходе от бариевого к кальциевому составу.

Повышение температуры обработки от 850° до 940° сопровождается снижением E для составов B_{15} от 1,64 до 1,47, для $B_{10}C_5$ от 1,51 до 1,36, для B_5C_{10} от 1,46 до 1,25 и для C_{15} от 1,44 до 1,17 эв, причем величина энергии активации уменьшается по мере замены ВаО на СаО.

Зависимость E изученных стекол от температуры одноступенчатых термообработок может быть выражена уравнением

$$E = b(T - k),$$

где T — абсолютная температура, С; b и k — постоянные:

$$b = \frac{E_1 - E_2}{T_1 - T_2}, \quad k = T_1 - \frac{E_1}{b}.$$

Кристаллизация стекол по двухступенчатым режимам приводит к дальнейшему снижению сопротивления. По сравнению с исходными стеклами электросопротивление ситаллов понижается почти на 2 порядка. У ситаллов, как и у стекол, замена ВаО на СаО сопровождается уменьшением величины энергии активации электропроводности. Для состава ситалла $B_{15}E$ составляет 1,35, $B_{10}C_{15}$ — 1,32, B_5C_{10} — 1,20 и для C_{15} — 1,13. Последнее обстоятельство может служить доказательством того, что определяющую роль в переносе электричества в закристаллизованных стеклах все-таки играет ионная проводимость, осуществляемая в нашем случае двухвалентными катионами бария и кальция, подвижность и степень закрепления в сетке стекла которых определяют величину энергии активации электропереноса.

Изменение температуры вторичной ступени термообработки не вызывает заметного изменения E , поскольку степень закристаллизованности образцов, видимо, остается почти одинаковой.

Одной из причин снижения электросопротивления по мере повышения содержания в стеклах кристаллической фазы может быть также наложение на ионную проводимость электронной. Известно, что рутил и цельзиан, выпадающие в качестве основных кристаллических фаз, обладают до температур 500—600° электронным характером проводимости. Поэтому повышение степени закристаллизованности возможно приводит к увеличению доли электронной составляющей, вносимой в общую проводимость. Об этом также свидетельствует снижение энергии активации при переходе от исходных к закристаллизованным стеклам.

В пользу существования смешанной проводимости можно также привести следующее высказывание М. С. Космана [5]: «Само предположение о возможности чисто ионной проводимости диэлектриков при температурах в несколько сот градусов Цельсия плохо согласуется с современной теорией проводимости. Для отсутствия электронной проводимости запретная зона у этих диэлектриков должна быть порядка нескольких электронвольт, что может быть доступно для идеальных монокристаллов, но почти невероятно для реальных кристаллов...»

Литература

1. Сб.: Электрические свойства и строение стекла. Мат-лы к IV Всесоюз. совещанию по стеклообразным состояниям. М.—Л., 1964.
2. О. В. Мазурин. Электрические свойства стекла. Л., 1962.
3. К. С. Евстропьев, Н. А. Харьюзов. ДАН СССР, 1961, т. 136, № 1.
4. А. Я. Кузнецов. ЖФХ, 1959, т. 33, стр. 1726.
5. М. С. Косман, Н. Н. Созина. ЖЭТФ, 1947, т. 17, вып. 4.