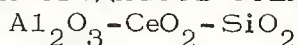


И.К. Немкович, канд.техн.наук,
А.А. Левченя

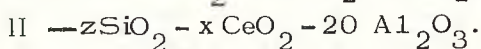
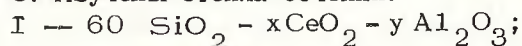
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Церийсодержащие стекла находят широкое применение в специальных областях техники, где требуется повышенная светотехническая устойчивость к действию жесткого коротковолнового излучения. Любое воздействие частиц высокой энергии на стекло связано со смещением потенциальных носителей тока (ионов, электронов) и приводит, как правило, к изменению электропроводности стекла. В церийсодержащих стеклах, кроме того, излучения высокой энергии вызывают изменения валентного состояния церия, что также находит соответствующее отражение в электрических свойствах стекла. Влияние двуокиси церия на электрические свойства стекла почти не изучено. Вместе с тем эти данные позволяют выяснить ряд структурных особенностей церийсодержащих стекол, так как исследование электропроводности является эффективным методом изучения природы стеклообразного состояния.

Авторами [1] при исследовании стекол системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{SiO}_2$, синтезированных в нейтральных условиях, установлено, что электропроводность стекол находится в сложной зависимости от их состава. Высказано предположение, что электропроводность церийсодержащих стекол определяется не только концентрацией церия в стекле, но и его валентным состоянием.

Целью настоящей работы явилось выяснение роли валентного состояния церия в электропроводности стекол системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{SiO}_2$. Поскольку степень окисления церия в стекле наряду с составом определяется и условиями синтеза, нами исследовано влияние химического состава и окислительно-восстановительных условий синтеза на удельное электрическое сопротивление стекол указанной системы в интервале температур 200–600°C. Изучены стекла сечений:



Для синтеза стекол применялись химические реактивы "х.ч." и "ч.д.а.". Окислительная среда создавалась введением в состав шихты окислителей, восстановительная — активированным углем. Варка стекол производилась в кварцевых тиглях емкостью 1 л при температуре 1600°C и выдержке 3 ч.

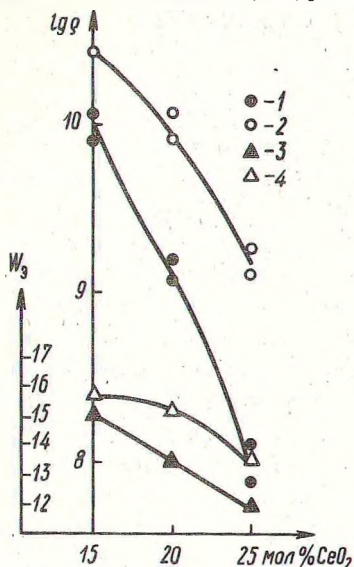


Рис. 1. Зависимость удельного электрического сопротивления и энергии активации стекол (сечение I) от состава и условий синтеза: 1—сопротивление, окисл. усл.; 2 — сопротивление, восп. усл.; 3— энергия активации, окисл. усл.; 4 — энергия активации, восп. усл.

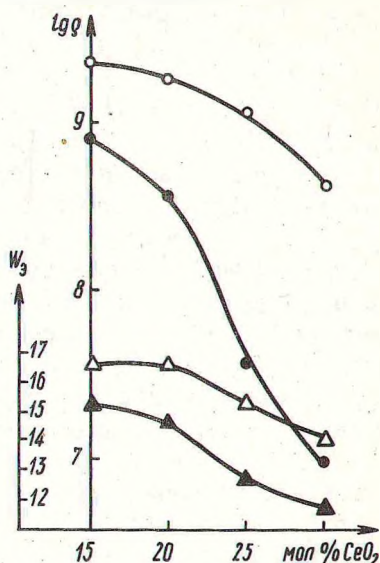


Рис. 2. Зависимость удельного электрического сопротивления и энергии активации стекол (сечение II) от состава и условий синтеза. (Усл. обозначения см. на рис. 1.).

В окислительной среде синтезированы стекла янтарного цвета, что указывает на присутствие в них четырехвалентного церия [2—5]. В восстановительных условиях получены полностью обесцвеченные стекла. Причем количество восстановителя на 1г CeO_2 для получения бесцветных стекол находится в отчетливой зависимости от содержания Al_2O_3 в стекле. Достаточно сказать, что увеличение концентрации Al_2O_3 с 15 до 25 мол.% приводит к уменьшению количества угля для обесцвечивания стекла в два раза. Изменение же содержания кремнезема в стекле практически не влияет на этот процесс.

Графическая зависимость удельного электрического сопротивления от состава стекла и условий синтеза при 500°C показана на рис. 1,2, от температуры — на рис. 3,4. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что

электропроводность стекол системы $\text{SiO}_2\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ определяется как составом стекла, так и условиями синтеза. Характер полученных закономерностей по влиянию состава на электропроводность стекол цериевой системы для окислительных и восстановительных условий синтеза аналогичный, т. е. наблюдается уменьшение ρ при введении CeO_2 до 25–30 мол.% как вместо Al_2O_3 (сечение I), так и вместо SiO_2 (сечение II). По абсолютному значению электрическое сопротивление стекол, синтезированных в восстановительных условиях, на 1,0–1,5 порядка выше по сравнению с окислительными. При этом разница в значениях ρ в зависимости от условий синтеза растет с увеличением содержания церия в стекле. Следовательно, ионы церия играют определенную роль в электропроводности исследуемых стекол.

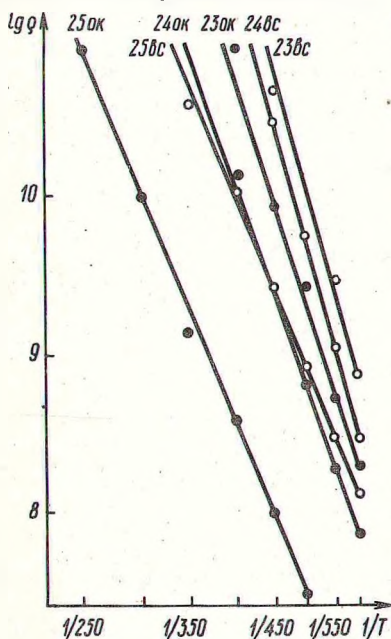


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления стекол (сечение I). (Усл. обозначения см. на рис. 1).

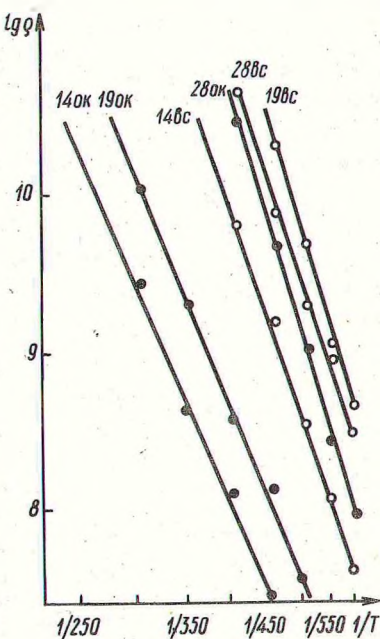


Рис. 4. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления стекол (сечение II). (Усл. обозначения см. на рис. 1).

Анализируя полученные закономерности влияния состава на электропроводность стекол системы $\text{SiO}_2\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, можно предположить, что пониженное сопротивление исследуемых стекол при увеличении в них содержания CeO_2 вместо Al_2O_3 и

SiO₂ обусловлено более низкими электроизоляционными свойствами двуокиси церия по сравнению с Al₂O₃ и SiO₂ [6—8]. Повышенные же значения удельного электрического сопротивления стекол для восстановительных условий по сравнению с окислительными на первый взгляд кажутся необычными. Существует точка зрения [6,8], что пониженное удельное электрическое сопротивление чистой окиси церия Ce₂O₃ сравнительно с CeO₂ (2·10⁹ против 4·10¹² Ом·см) обусловлено дефектностью соответствующей структуры с трехвалентным церием и увеличением в связи с этим электронной составляющей электропроводности. В то же время для стекол, синтезированных в восстановительных условиях, где церий присутствует в основном в трехвалентном состоянии, сопротивление стекол выше для восстановительных условий по сравнению с окислительными.

Как известно, на электропроводность стекол с ионной проводимостью решающее влияние оказывает подвижность носителей тока, которая определяется размерами ионов [9]. Исходя из величины ионных радиусов трех- и четырехвалентного церия (1,18 Å и 1,02 Å соответственно), меньшей подвижностью в стеклах обладает ион трехвалентного церия. Нами произведен расчет эффективной энергии активации электропроводности исследуемых стекол в температурном интервале 400—600°С по формуле

$$E = 1,98^{-4} \frac{\lg \rho_1 - \lg \rho_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}},$$

где ρ_1 и ρ_2 — удельное объемное сопротивление при абсолютных температурах T_1 и T_2 .

Данные расчета свидетельствуют о том, что энергия активации электропроводности изученных составов выше для восстановительных условий синтеза. На рис. 1,2 дана графическая зависимость энергии активации электропроводности от состава стекла и условий синтеза. Повышенные значения энергии активации электропроводности стекол системы SiO₂-CeO₂-Al₂O₃ для восстановительных условий синтеза обусловлены, вероятно, большей величиной энергии, необходимой для перемещения более крупного иона трехвалентного церия в соседнее положение рав-

повесия. Этим и объясняется повышенное сопротивление исследуемых стекол для восстановительных условий синтеза.

Температурная зависимость удельного электрического сопротивления исследованных стекол в координатах $\lg \rho - \frac{1}{T}$ в зависимости от состава и условий синтеза имеет прямолинейный характер. Следовательно, в изученном температурном интервале природа проводимости стекол не изменяется.

Полученные закономерности влияния состава, условий синтеза и температуры на электропроводность церийсодержащих стекол косвенно указывают на то, что перенос тока в исследуемых стеклах осуществляется в основном ионами церия. Наряду с этим, возможно, одной из причин различного влияния среды на электрическое сопротивление изученных составов является изменение структурной роли алюминия в стеклах в зависимости от окислительно-восстановительных условий синтеза.

Вывод. Таким образом, электропроводность стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ определяется количественным содержанием церия в стекле и валентным состоянием. Вероятно, перенос тока в исследованных составах осуществляется в основном ионами церия.

Л и т е р а т у р а

1. Немкович И.К., Ясинский Л.Г., Левченя А.А. Электропроводность церийсодержащих стекол. — В сб: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, 72.
2. Карапетян Г.О. Влияние окислительно-восстановительных условий на спектры поглощения и люминесценции ионов церия в стекле. — "Оптика и спектроскопия", III, 6, М., 1957, 641 — 645.
3. Карапетян Г.О. Влияние состава стекла на спектры поглощения и люминесценции ионов церия в стекле. — "Оптико-механическая промышленность", 1958, № 4, 20—24.
4. Карапетян Г.О. Влияние структуры стекол на спектральные и химические свойства ионов церия. Стеклообразное состояние. М., 1960, 360.
5. Богданова Г.С., Джурицкий Б.Ф., Антонова С.Л. О механизме окрашивания церийсодержащих стекол. — "Изв. АН СССР. Неорганические материалы", 1970, У1, № 4.
6. Леонов А.И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. М., 1970.
7. Павлушкин Н.М. Спеченный корунд. М., 1961.
8. Пальгуев С.Ф. и др. Электропроводность высокоогнеупорных окислов при высоких температурах. — Силикаты и окислы в химии высоких температур. Под ред. П.П. Будникова и др. М., 1963, 118.
9. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла. Л., 1962.