

УДК 537.311.33

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. И. СПИЦЫН, Г. Н. ПИРОВОГА, Н. С. СТЕЛЬМАХ

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ

Измерение электропроводности помимо самостоятельного значения играет большую роль в установлении механизма процессов адсорбции, катализа и др. Изменение проводимости материалов под влиянием радиации было установлено во многих работах. Однако использовались в основном внешние источники излучения. Изучению электропроводности радиоактивных твердых тел посвящено сравнительно мало работ. Задачей данного исследования было определение электропроводности облученных в ядерном реакторе оксидов иттрия, неодима, эрбия и празеодима. Электропроводность необлученных оксидов редкоземельных элементов была измерена рядом авторов только при высоких температурах (¹⁻⁴). В нашу задачу входило исследование проводимости при невысоких температурах (100–400°С), что представляет определенные трудности, так как оксиды редкоземельных элементов являются высокоомными материалами.

Исходные препараты имели следующие примеси (в процентах):

Оксид иттрия: Y_2O_3 0,005, Fe 0,0012, Cu < 0,001, Ca 0,005, Ce 0,007.

Оксид эрбия: Fe 0,0012, Ca < 0,001, Cu < 0,004, Y_2O_3 0,02.

Оксид неодима: CeO_2 0,055, Sm_2O_3 0,1, Fe 0,01.

Оксид празеодима: La_2O_3 0,2, CeO_2 0,2, Nd_2O_3 1, Fe 0,01, Ca 0,014, Cu 0,001.

Оксиды указанного состава растворялись в азотной кислоте. Из полученного раствора аммиаком осаждалась гидроокись, которая после отмывки от NO_3^- и высушивания прокаливалась при 600° в течение 12 час. Далее препараты растирались и просеивались через сито 65 меш. Из порошка прессовались при давлении 50 кг/см² таблетки диаметром 9 мм и высотой 1 мм. Условия получения всех препаратов были строго стандартизированы.

Облучение оксидов редкоземельных элементов производилось на ядерном реакторе потоком $1,2 \cdot 10^{13}$ н/см²·сек. Время облучения оксидов неодима и иттрия 6 час., оксид эрбия 20 час., оксид празеодима 2 часа. В результате облучения в исследованных образцах образовались следующие изотопы: $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Y}^{90}$ ($E_\beta = 2,18$ Мэв, $T_{1/2} = 64,6$ часа); в $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Er}^{169}$ ($E_\beta = 0,33$ Мэв, $T_{1/2} = 9,4$ дня), Er^{171} ($E_{\beta, \text{max}} = 1,49$ Мэв, $E_{\gamma, \text{max}} = 0,42$ Мэв, $T_{1/2} = 7,5$ часа); в $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Nd}^{147}$ ($E_{\beta, \text{max}} = 0,83$ Мэв, $E_{\gamma, \text{max}} = 0,69$ Мэв, $T_{1/2} = 11,9$ дня); в $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{Pr}^{142}$ ($E_{\beta, \text{max}} = 2,15$ Мэв, $E_{\gamma, \text{max}} = 1,57$ Мэв, $T_{1/2} = 19,2$ часа).

Измерения электропроводности производились на постоянном токе с помощью электрометрического усилителя У1-6. Электроды были изготовлены из нержавеющей стали, поверхность их была тщательно отшлифована. Каждый раз после проведения опыта электроды снова шлифовались. Специальная пружина прижимала электроды к таблетке всегда с одинаковым давлением. Для исключения влияния поверхностной проводимости и краевого эффекта один из электродов имел заземленное охранное кольцо. Кварцевая ячейка с образцом и выносной блок усилителя помещались в камеры с двойным экраном. Все измерительные приборы были также экранированы. Измерения проводились в вакууме

10^{-5} — 10^{-6} тор после тренировки образца при 400° в течение 2 час. Зависимость тока от температуры снималась при охлаждении препарата от 400° до 100° . Предварительные измерения ток — напряжение показали хорошую выполнимость закона Ома для всех окислов в интервале 0,3—100 в, что указывает на ионный характер электропроводности.

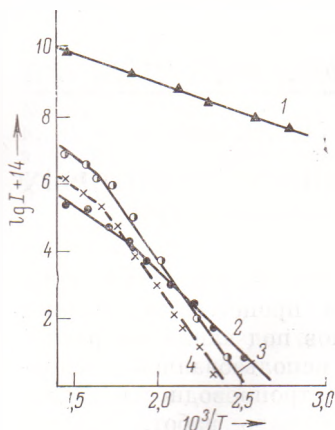


Рис. 1. Температурная зависимость тока (в амперах): 1 — Pr_4O_7 , 2 — Nd_2O_3 , 3 — Er_2O_3 , 4 — Y_2O_3

В табл. 1 приведены данные по удельному сопротивлению исследованных препаратов. Видно, что изменение температуры от 100° до 400° изменяет объемное сопротивление на несколько порядков. Среди исследованных окислов особое положение занимает окись празеодима, ее проводимость на несколько порядков выше, чем у остальных окислов. По всей вероятности, это связано с присутствием в препарате окислов переменной валентности.

Температурная зависимость электропроводности для полупроводников имеет вид: $I = AVe^{-\Delta E/2kT}$, где I — ток, V — напряжение, E — энергия активации, A — константа. При логарифмировании имеем: $\lg I = \lg A - \lg V \Delta E/2kT$, т. е. $\lg I$ линейно зависит от $1/T$. Такая зависимость тока от температуры была установлена нами для всех окислов (рис. 1). Излом на прямых в случае окисей неодима, иттрия и эрбия указывает на то, что при разных температурах электроны в зону проводимости поставляются с разных примесных уровней. Энергии активации электропроводности приведены в табл. 2. Полученные для необлученных окислов величины довольно близки к энергиям активации, определенным в работе (4). Как и в случае удельного сопротивления, от всех окислов отличается окись празеодима: у нее самая низкая энергия активации.

Облучение в ядерном реакторе увеличивает электропроводность окиси неодима на два порядка, причем удельная радиоактивность препарата была сравнительно невысокой — 5,4 мС/г (рис. 2А). При выдержке радиоактивной окиси неодима электропроводность падает, приближаясь к проводимости необлученного образца. Такие же результаты были получены для окисей иттрия и эрбия (рис. 2Б и 3А). Однако изменения в проводимости были заметны при более высоких, чем у окиси неодима, удельных радиоактивностях. Например, увеличение электропроводности на один порядок у окиси эрбия было установлено при удельной активности 20 мС/г (табл. 1). Значительное повышение электропроводности у окиси иттрия наблюдалось в низкотемпературной области при высокой удельной радиоактивности — 160 мС/г. Выдержка радиоактивной окиси иттрия, приводящая к пониже-

Таблица 1

Удельное сопротивление окислов редкоземельных элементов и иттрия (ом·см)

Температура, °C	Nd_2O_3		Y_2O_3		Er_2O_3		Pr_4O_7	
	необлуч.	5,4 мС/г	необлуч.	40 мС/г	необлуч.	24 мС/г	необлуч.	50 мС/г
100	$4 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{14}$	—	—	—	$3 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^8$	$8 \cdot 10^6$
150	$1 \cdot 10^{15}$	$8 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{15}$	$6 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^6$
200	$1 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^6$
250	$5 \cdot 10^{12}$	$9 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^6$
300	$1 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6$
350	$4 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^9$	$9 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$
400	$1 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^5$

нию радиоактивности, уменьшает проводимость, причем падение активности до 20 мС/г делает величину проводимости близкой к проводимости необлученного образца (рис. 2Б). Ход изменения электропроводности окиси празеодима отличается от остальных препаратов. Прирост величины электропроводности зависит не только от удельной радиоактивности, но и от выдержки образца после облучения. Измерения сразу после обработки в

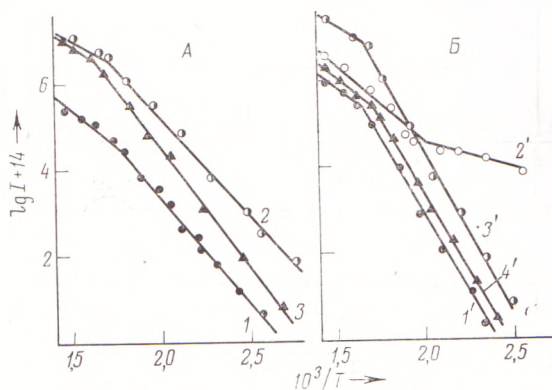


Рис. 2. Влияние радиации на электропроводность. А — окись неодима, Б — окись иттрия. 1 — необлученная; облученная нейтронами с удельной радиоактивностью (мС/г): 2 — 5,4, 3 — 2,7, 2' — 160, 3' — 40, 4' — 25

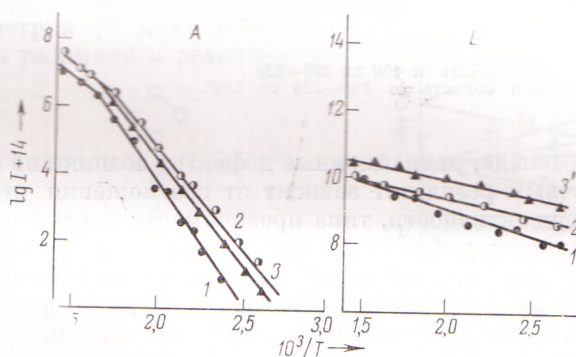


Рис. 3. Влияние радиации на электропроводность. А — окись эрбия, Б — окись празеодима. 1 — необлученная; облученная нейтронами с удельной радиоактивностью (мС/г): 2 — 23, 3 — 4,8, 2' — 100, 3' — 50

ядерном реакторе показывают малое увеличение проводимости, однако выдержка препарата вызывает дальнейшее увеличение электропроводности (рис. 3Б). Такое явление было обнаружено во всех опытах с окисью празеодима.

Энергия активации электропроводности у окисей неодима, иттрия и эрбия после облучения практически не изменяется в высокотемпературной области (от 300—320 до 400°). При более низких температурах (от 100 до 300—320°) энергия активации изменяется, причем наиболее заметны изменения у образцов с высокой удельной радиоактивностью. Таким образом, повышение электропроводности после облучения в высокотемпературной области, вероятно, связано с увеличением подвижности носителей тока.

При более низких температурах происходит, кроме того, увеличение числа носителей тока. Величина и характер изменения проводимости после облучения, по всей вероятности, обусловлены влиянием нескольких факторов, а именно: излучение радиоактивного изотопа, накопление продуктов

Энергии активации электропроводности (эв)

Препараты	Необлученные		Облученные					
	I*	II**	I	II	I	II	I	II
Y ₂ O ₃	1,4±0,1	0,8	25 мС/г		40 мС/г		160 мС/г	
			1,4	0,8	1,4	0,8	0,24	0,8
Nd ₂ O ₃	1,0±0,1	0,5	2,7 мС/г		5,4 мС/г			
			1,2	0,7	1,0	0,5		
Er ₂ O ₃	1,2±0,1	0,8	4,8 мС/г		24 мС/г			
			1,3	0,8	1,0	0,8		
Pr ₄ O ₇	0,4±0,05		50 мС/г		100 мС/г			
			0,2		0,2			

* Низкотемпературная область от 100 до 300—320°.

** Высокотемпературная область от 300—320 до 400°.

радиоактивного распада, радиационные дефекты, возникшие под влиянием нейтронов. Конечный результат зависит от соотношения этих факторов, т. е. удельной радиоактивности, типа проводимости продуктов распада, количества радиационных дефектов, отжиг которых в разных образцах может идти с разной скоростью. Необычный ход изменения проводимости окиси празеодима, вероятно, обусловлен конкуренцией двух факторов: излучением изотопа и радиационными дефектами. Выдержка изменяет их «вклад» в изменение проводимости. Похожие эффекты были получены на этих препаратах при исследовании каталитической активности, которая зависела не только от удельной радиоактивности, но и изменялась после высокотемпературного отжига облученных катализаторов (5).

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Noddack, H. Walch, Zs. Electrochem., 63, 269 (1959). ² W. Noddack, H. Walch, Zs. phys. Chem., 211, 194 (1959). ³ N. M. Tallan, R. W. West, J. Am. Ceram. Soc., 49, 401 (1966). ⁴ А. В. Зырин, В. А. Дубок, С. Г. Тресвятский, Сборн. Химия высокотемпературных материалов, § 59, «Наука», 1967. ⁵ В. И. Спицын, Г. Н. Пирогова, Р. И. Коростелева, ДАН, 199, 1356 (1971).