

УДК 537.311.33

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик В. И. СПИЦЫН, Г. Н. ПИРОГОВА, 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 окисей иттрия, неодима, эрбия и празеодима. Электропроводность необлученных окислов 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 окислы редкоземельных элементов являются высокоомными материалами.

Исходные препараты имели следующие примеси (в процентах):

Окись иттрия: Dy₂O₃ 0,005, Fe 0,0012, Cu<0,001, Ca 0,005, Ce 0,007.

Окись эрбия: Fe 0,0012, Ca<0,001, Cu<0,004, Y₂O₃ 0,02.

Окись неодима: CeO₂ 0,055, Sm₂O₃ 0,1, Fe 0,01.

Окись празеодима: La₂O₃ 0,2, CeO₂ 0,2, Nd₂O₃ 1, Fe 0,01, Ca 0,014, Cu 0,001.

Окислы указанного состава растворялись в азотной кислоте. Из полученного раствора аммиаком осаждалась гидроокись, которая после отмычки от NO₃⁻ 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 окислов редкоземельных элементов производилось на ядерном реакторе потоком $1,2 \cdot 10^{13}$ н/см²·сек. Время облучения окисей неодима и иттрия 6 час., окиси эрбия 20 час., окиси празеодима 2 часа. В результате облучения в исследованных образцах образовались следующие изотопы: Y₂O₃ – Y⁹⁰ ($E_{\beta}=2,18$ Мэв, $T_{1/2}=64,6$ часа); в Er₂O₃ – Er¹⁶⁹ ($E_{\beta}=0,33$ Мэв, $T_{1/2}=9,4$ дня), Er¹⁷¹ ($E_{\beta,\max}=1,49$ Мэв, $E_{\gamma,\max}=0,42$ Мэв, $T_{1/2}=7,5$ часа); в Nd₂O₃ – Nd¹⁴⁷ ($E_{\beta,\max}=0,83$ Мэв, $E_{\gamma,\max}=0,69$ Мэв, $T_{1/2}=11,9$ дня); в Pr₄O₇ – Pr¹⁴² ($E_{\beta,\max}=2,15$ Мэв, $E_{\gamma}=1,57$ 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 неионный характер электропроводности.

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: $I = A V e^{-\Delta E / 2kT}$, где I — ток, V — напряжение, E — энергия активации, A — константа. При логарифмировании имеем: $\lg I = \lg A - \lg V \Delta E / 2kT + 0,4343$, 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.

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

бия указывает на то, что при разных температурах электроны в зону проводимости поставляются с разных примесных уровняй. 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. 2A). 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-

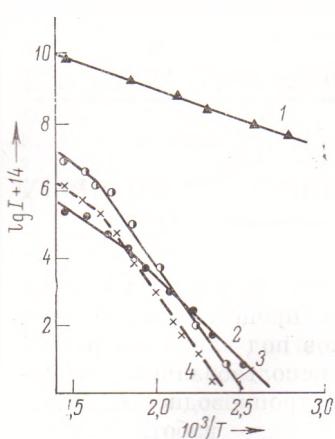


Рис. 1. Температурная зависимость тока (в амперах): 1 — Pr_4O_7 , 2 — Nd_2O_3 , 3 — Er_2O_3 , 4 — Y_2O_3

Таблица 1
Удельное сопротивление окислов редкоземельных элементов и иттрия (ом·см)

Темп- ература, $^\circ\text{C}$	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

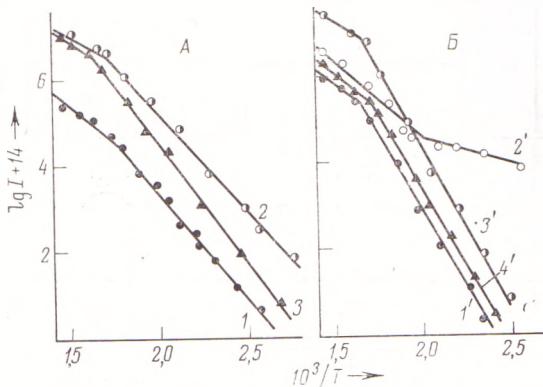


Рис. 2. Влияние радиации на электропроводность. А – окись неодима, Б – окись иттрия. 1 – необлученная; облученная нейтронами с удельной радиоактивностью (мС/г): 2 – 5,4, 3 – 2,7, 2' – 160, 3' – 40, 4' – 25

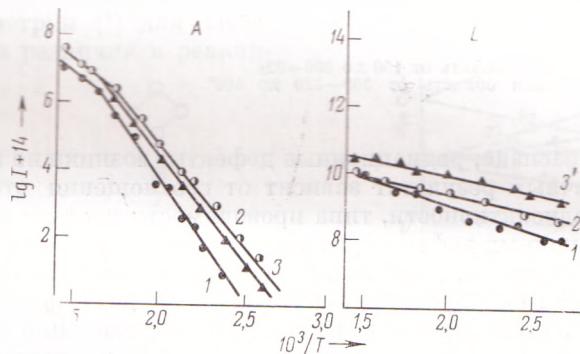


Рис. 3. Влияние радиации на электропроводность. А – окись эрбия, Б – окись празеодима. 1 – необлученная; облученная нейтронами с удельной радиоактивностью (мС/г): 2 – 23, 3 – 4,8, 2' – 100, 3' – 50

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

Таблица 2

Энергии активации электропроводности (эв)

Препараторы	Необлученные		Облученные					
	I*	II**	I	II	I	II	I	II
Y_2O_3	$1,4 \pm 0,1$		25 мС/г		40 мС/г		160 мС/г	
	0,8		1,4	0,8	1,4	0,8	0,24	0,8
Nd_2O_3	$1,0 \pm 0,1$		2,7 мС/г		5,4 мС/г			
	0,5		1,2	0,7	1,0	0,5		
Er_2O_3	$4,2 \pm 0,1$		4,8 мС/г		24 мС/г			
	0,8		1,3	0,8	1,0	0,8		
Pr_4O_7	$0,4 \pm 0,05$		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. Спичкин, Г. Н. Пирогова, Р. И. Коростелева, ДАН, **199**, 1356 (1971).