

Анализ кривых зависимости $\ln k$ от температуры показывает, что высокотемпературная обработка особенно эффективна для сопоставления между собой по различным параметрам экспоненциальной зависимости стекол с относительно незначительным содержанием глинозема (до 2,1%) и высоким содержанием щелочных окислов (до 15,5%).

Л и т е р а т у р а

1. Марьин Ю.И., Конопелько И.А. К вопросу методики определения химической устойчивости стекол. — В сб.: Вопросы технологии и товароведения изделий легкой промышленности, вып. 2. Минск, 1973. 2. Марьин Ю.И. Изучение кинетики разрушающего действия воды на высокоглиноземистые тарные стекла. — В сб.: Товароведение и легкая промышленность, вып. 3. Минск, 1974. 3. Конопелько И.А., Марьин Ю.И. О кинетике выщелачивания тарных стекол. — В сб.: Товароведение и легкая промышленность, вып. 3. Минск, 1974. 4. Ковальчук М.А., Конопелько И.А., Марьин Ю.И. Изучение кинетики разрушающего действия воды на тарные стекла при высоких температурах. — Вестник БГУ им. В.И. Ленина, сер. 11, 1972, № 1.

Э.П. Русецкая

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ

В последние годы наблюдается повышение интереса к исследованию железосодержащих стекол. Об этом свидетельствует тот факт, что возросло число патентов на железосодержащие стекла [1, 2]. Доступность и недефицитность сырья, а также ценный комплекс свойств, которыми обладают такие составы, делают перспективным внедрение их с целью замены традиционных материалов.

Наличие в составах железосодержащих стекол элементов с переменной валентностью обусловливает их характерные электрические свойства.

Имеется ряд работ, посвященных получению стекол с полупроводниковыми свойствами на основе окислов металлов переменной валентности, и, в частности, окислов железа. Высокая электронная проводимость, характерные магнитные и

электрические свойства Fe_3O_4 обусловлены легкостью перехода электронов от ионов Fe^{2+} к ионам Fe^{3+} [3]. При переходе электрона от двухзарядного иона к трехзарядному того же элемента они обмениваются местами. Таким образом, движение электронов между близко расположенными одинаковыми двух- и трехзарядными ионами при отсутствии поля носит совершенно беспорядочный характер. При повышении температуры интенсивность, т.е. частота электронных переходов, возрастает. Под воздействием внешнего электрического поля эти беспорядочные электронные переходы получают преимущественную направленность, вследствие чего в таком веществе возникает электрический ток, который быстро возрастает при повышении температуры. Анализ литературных данных показывает, что введение малых количеств железа не вызывает значительного уменьшения электросопротивления стекол, последующее же увеличение его содержания способствует увеличению электропроводности стекол.

Оксид алюминия оказывает отрицательное влияние на электропроводность железосодержащих стекол. С увеличением содержания окиси алюминия в стеклах сопротивление их увеличивается.

Предполагается, что влияние алюминия на электропроводность сводится к "рыхлению" структуры стекла при замене тетраэдра SiO_4 на больший по размеру тетраэдр Al_2O_3 [4].

В результате проведения предварительных исследований нами изучена способность к стеклообразованию области составов железосодержащих стекол, содержащих Fe_2O_3 от 5 до 10 мол. % [5]. В данной области имеются составы, которые по своим технологическим, кристаллизационным свойствам оказываются пригодными для получения стекол с полупроводниковыми свойствами.

Представляет определенный интерес изучить характеристики синтезированных составов с целью выбора стекол для получения ситаллов с полупроводниковыми свойствами.

Для исследований выбраны составы, содержащие SiO_2 55—62,5; Al_2O_3 2,5—5; Fe_2O_3 10; CaO 22,5—25; MgO 0—5 мол. %.

Стекла варились в печи при температуре 1450°C , выдержке 2 ч. Результаты варки показали, что при данных условиях составы хорошо провариваются и вырабатываются, т.е. являются технологичными. В последующем исследовалась кристаллиза-

ционная способность стекол 5/10, 7/102 и 8/105 градиентным методом с максимальной выдержкой при 1200°C — 2 ч. В этих условиях наблюдалась различная картина кристаллизации опытных составов. Стекло 7/102 при температуре 1200°C оплавляется, состав 8/105 слегка размягчается и наиболее тугоплавким оказывается состав 5/10. Это закономерно, так как в составах 7/102 и 8/105 содержится 25 мол. % CaO , а в стекле 5/10 — 22,5 мол. % CaO . В стекле 7/102 содержится 2,5 мол. % Al_2O_3 , а в составе 8/105 — 5 мол. % Al_2O_3 , который придает стеклу тугоплавкость. Состав же 5/10 выгодно отличается тем, что содержит меньшее количество окиси кальция (5 мол. % Al_2O_3), поэтому отличается хорошей технологичностью и тугоплавкостью. Результаты градиентной кристаллизации показывают также, что состав 5/10 образует в пределах $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$ тонкую кристаллическую структуру, мелкозернистую и однородную. Составы же 7/102 и 8/105 в этих условиях кристаллизуются с образованием сплошной крупнозер-

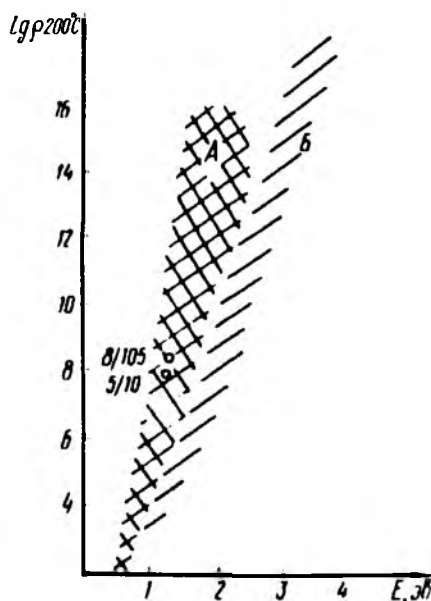


Рис. 1. Взаимосвязь энергии активации и объемного электросопротивления стекол при 200°C : А, Б — соответственно области стекол с электронным и катионным характером проводимости.

нистой структуры. Очевидно, при данных условиях образуются разные кристаллические фазы.

Для получения составов с полупроводниковыми свойствами безусловный интерес представляют составы 5/10 и 8/105, которые должны обладать электронным характером проводимости.

В отдельных исследованиях [6] обнаружено, что между энергией активации электропроводности E стекол, их объемным сопротивлением ρ_T и механизмом переноса тока в них существует определенная зависимость: при равном удельном объемном электросопротивлении при одной и той же температуре стекла, в которых предполагается преимущественно электронный тип проводимости, имеют меньшее значение энергии активации, чем стекла с преимущественно ионным характером проводимости. На графике зависимости энергии активации от сопротивления (рис. 1) нанесены области стекол с преимущественно катионным характером проводимости (исследовалось более полутора тысяч стекол).

На рис. 1 обозначены области с электронным и ионным характером проводимости. Наши составы 5/10 и 8/105 располагаются в поле А, что свидетельствует об электронном характере проводимости в них.

Следовательно, изучение кристаллизационной способности железосодержащих стекол показало, что составы 5/10 и 8/105 с 10 мол. % Fe_2O_3 обладают достаточной тугоплавкостью и образуют однородную мелкозернистую структуру. По своим электрическим свойствам они относятся к полупроводниковым. Электропроводность у них имеет электронный характер. Они пригодны для получения на их основе ситаллов с полупроводниковыми свойствами.

Л и т е р а т у р а

1. Кутателадзе К.С., Верулашвили Р.Д., Какабадзе Г.М. Полупроводниковое стекло. — Авт. свид. № 372016. — "Бюл. изобрет.", 1973, № 32. 2. Кутателадзе К.С., Верулашвили Р.Д., Какабадзе Г.М. Полупроводниковое стекло. — Авт. свид. № 374242. — "Бюл. изобрет.", 1973, № 15. 3. Коновалов О.М. Полупроводниковые материалы. Харьков, 1973. 4. Иоффе В.А., Хвостенко Г.И. О магнитостатических поверхностных волнах в ферромагнетиках. — ФТТ, вып. 12, 1970. № 3. 5. Асланова М.С., Ермоленко Н.Н., Русецкая Э.П. Исследование стекол системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO}$ как основы для получения стеклянного волокна из отходов промышленности и недефицитного сырья — В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1967. 6. Зерцалова И.Н., Файнберг Е.А., Гречаник Л.А. Исследование механизма проводимости стекол. — В сб.: Электрические свойства и строение стекла. М.—Л., 1964.