

Oddziaływanie zawartości ceru na własności elektrofizyczne żel-szkieł kwarcowych

**W.I. Zubko, A.A. Bojko, I.M. Mielniczenko,
J.N. Poddienieźnyj, W.A. Korobow**
Białoruski Uniwersytet Państwowy

Określenie zakresu efektywnego wykorzystania nowych materiałów jest związane z rozwojem i doskonaleniem perspektywicznych szybkościowych metod analizy struktury własności kwarcowych żel-szkieł (KZSz). Metody badania oparte na rejestracji i analizie elektrofizycznych parametrów żel-szkieł odznaczają się dużą informacyjnością, wygodą rejestracji i kodowania uzyskanych wyników. Niosą one informację o składzie, budowie i procesach przebiegających tak na mikro-, jak i na makropoziomach. Analiza istniejących danych literackich [1, 2] wskazała, że takie parametry elektrofizyczne, jak przenikalność dielektryczna (ϵ), właściwa przewodność elektryczna (κ) i tangens kąta strat dielektrycznych ($\text{tg}\delta$) istotnie zależą od zmiany wewnętrznej struktury kwarcowych żel-szkieł i mogą służyć kryterium ich jakości. Pozwala to wykorzystać parametry elektrofizyczne nie tylko do badania struktury i własności kwarcowych żel-szkieł, lecz i do kontroli składów optymalnych, przy których zapewnia się maksymalną zdolność roboczą danego materiału w toku wykorzystywania go w odpowiednich urządzeniach technicznych. Z tego punktu widzenia wydaje się ważne badanie struktury i własności danych materiałów według parametrów elektrofizycznych.

Próbki żelowego szkła kwarcowego, do którego wprowadzono Ce, były otrzymane według żol-żel procesu włączającego następujące etapy: hydrolizę czteoetylortokrzemianu (CzEOK) w układzie trójskładnikowym CzEOK: H_2O : HCl do otrzymania żolu (stosunek molowy składników 1: 16: 0,001); dodanie do żolu krzemionki drobnodispersyjnej (aerosila A-175), wprowadzenie chlorku ceru siedmiowodnego w postaci soli twardej; neutralizacja żol-koloidalnego układu do $\text{pH} = 5,5 - 6,5$ przez wprowadzenie zasady organicznej; żelatynizacja; suszenie żelów; spiekanie kserożelów w piecu muflowym na powietrzu według programu z wytrzymaniem przy maksymalnej temperaturze 1150-1200°C w ciągu 1,5-2 godzin.

Do badania parametrów elektrofizycznych przygotowano serie próbek żel-szkieł o koncentracji ceru 0; 0,25; 1,0; 3,0; 5,0%. Próbki do pomiarów stanowiły tarcze o średnicy 40 mm o płasko-równoległych dokładnie polerowanych powierzchniach. Do kontroli parametrów elektrofizycznych KZSz opracowano metodykę, w której za podstawę wzięto oddzielny pomiar pojemności (C_x), przewodności (G_x) i tangensa kąta strat dielektrycznych ($\text{tg}\delta$) kondensatora pomiarowego z KZSz. Przetwornik pierwotny jest wykonany na podstawie mikrometru, w którym odległość między elektrodami tarczowymi reguluje się przy pomocy śruby od 0 do 0,008 m. Elektrody tarcz są wykonane z dokładnie wypolerowanej stali nierdzewnej. Powierzchnia tarcz wynosi $7,06 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Jako przekładki izolacyjne wykorzystano policzterofluoroetylen. Dokładność pomiaru grubości próbek KZSz bezpośrednio w czujniku wynosi $\pm 0,01 \text{ mm}$.

Podstawą urządzenia pomiarowego jest przetwornik pierwotny pracujący wspólnie z wtórnymi miernikami impedancji, pozwalający jednocześnie odczytywać z tablicy cyfrowej przyrządów wartości C_x , G_x i $\text{tg}\delta$ KZSz. Dokładność pomiaru ϵ , κ i $\text{tg}\delta$ próbek KZSz wynosi $\pm 0,1\%$. Wpływ zjawisk "pasożytniczych" na wyniki pomiarów parametrów elektrofizycznych KZSz eliminowano w drodze korekcji pojemnościowej i czynnej składowych impedancji. Określone parametry elektrofizyczne próbek KZSz: przenikalność dielektryczna, właściwa przewodność elektryczna, tangens kąta strat dielektrycznych. Zakres częstotliwości: $10^2 - 10^8 \text{ Hz}$.

Do obliczenia $\epsilon, \rho, \text{tg} \delta$ próbek KZSz wykorzystano następujące wzory:

$$\epsilon = \frac{C_2 - C_1}{C_0} + 1, \quad (1)$$

$$\rho = \frac{S}{dG_x}, \quad (2)$$

$$\text{tg} \delta = \frac{G_x}{\omega \epsilon C_0}, \quad (3)$$

gdzie: C_2 i C_1 — pojemność kondensatora pomiarowego z próbką KZSz i bez niej odpowiednio. S i d — powierzchnia i grubość próbki KZSz odpowiednio, $\omega = 2\pi\nu$ — częstotliwość kołowa (kątowna). G_x — przewodność elektryczna próbki KZSz.

Wartość pojemności geometrycznej kondensatora wypełnionego próbką KZSz obliczono według wzoru

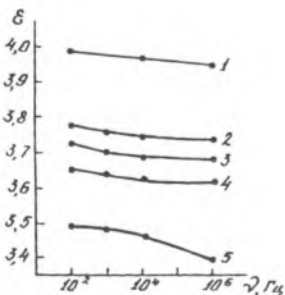
$$C_0 = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{d},$$

gdzie: ϵ — przenikalność dielektryczna powietrza, ϵ_0 — stała dielektryczna równa $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

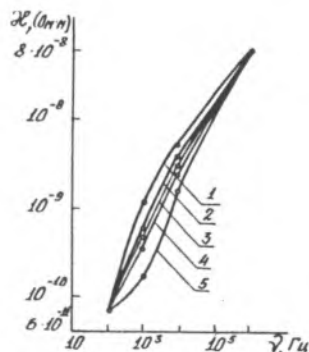
Ce-zawierające szkła są ciekawe jako foto- i katodoluminofory, fotoczułe elementy magnetoaktywne, detektory promieniowania jonizującego, jako materiały o podwyższonej wytrzymałości radiacyjno-optycznej oraz jako filtry świetlne pochłaniające promieniowanie ultrafioletowe. Obecnie w tym kierunku przeprowadzono dużo prac w odniesieniu do szkieł otrzymywanych z masy stopionej. Jednakże praktycznie jest brak badań o zachowaniu się ceru w szkiełach otrzymanych drogą syntezy niskotemperaturowej wg zol-żel metody. W pracy skorzystano z próbek KZSz otrzymanych za pomocą zol-żel procesu. W niniejszej pracy badano zmiany wielkości ϵ, κ oraz $\text{tg} \delta$ próbek KZSz w zależności od częstotliwości pola elektrycznego ($10^2 \div 10^6$ Hz) przy różnych koncentracjach ceru ($0 \div 5\%$). Dane doświadczalne są przedstawione na rys. 1-6.

Ogólną tendencją jest obniżenie wartości bezwzględnych $\epsilon, \text{tg} \delta$ oraz zwiększenie κ KZSz ze wzrostem częstotliwości pola elektrycznego. Jeżeli dla wielkości ϵ daje się zauważyć w ogóle nieznaczne zmiany od częstotliwości, to zmiana wielkości κ i $\text{tg} \delta$ wykazują charakter ostrego spadku w badanym zakresie częstotliwości. Zwiększenie koncentracji ceru doprowadza do zwiększenia wielkości ϵ, κ i $\text{tg} \delta$ próbek KZSz. Analiza porównawcza otrzymanych rezultatów wskazuje, iż wielkość ϵ próbek KZSz przejawia zależność od koncentracji ceru na wszystkich zafiksowanych częstotliwościach. Wielkość κ w odróżnieniu od nieznacznych zmian przenikalności dielektrycznej w badanym zakresie częstotliwości okazuje się najbardziej informatywną na częstotliwościach 10^3 oraz 10^4 Hz, a tangens kąta strat dielektrycznych — 10^4 oraz 10^6 Hz. Najbardziej znacznym zmianom zależności od koncentracji ceru ulega wielkość $\text{tg} \delta$. Tak, na przykład, jeżeli na częstotliwościach 10^2 oraz 10^6 Hz zmiany wielkości w zależności od koncentracji ceru są nieznaczne, to na częstotliwościach 10^3 i 10^4 zmiany te są istotne (3,5 ÷ 5 razy).

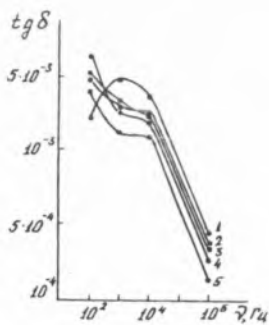
Tak więc w rezultacie przeprowadzonych badań określono robocze częstotliwości, przy których parametry elektrofizyczne okazują się najbardziej informatyczne dla oceny właściwości Ce-zawierających gel-szkieł kwarcowych. Może być wzięto za podstawę wypracowania metody informatycznej integralnej oceny struktury oraz właściwości Ce-zawierających KZSz wg parametrów elektrofizycznych.



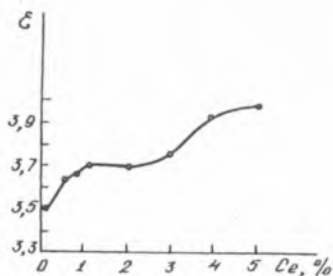
Rys. 1. Zależność częstotliwościowa przenikalności dielektrycznej kwarcowych żel-szkieł przy różnych koncentracjach ceru.
1—Ce=5%,
2—Ce=3%,
3—Ce=1%,
4—Ce=0,25%,
5—Ce=0%.



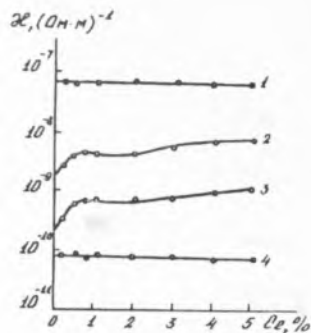
Rys. 2. Zależność częstotliwościowa właściwej przewodności elektrycznej kwarcowych żel-szkieł przy różnych koncentracjach ceru.
1—Ce=5%,
2—Ce=3%,
3—Ce=1%,
4—Ce=0,25%,
5—Ce=0%.



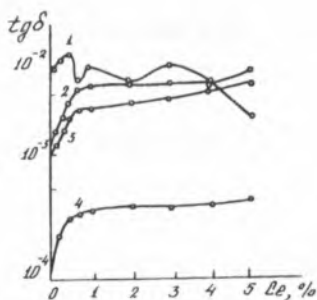
Rys. 3. Zależność częstotliwościowo-tangensa kąta strat dielektrycznych kwarcowych żel-szkieł przy różnych koncentracjach ceru. 1—Ce=5%, 2—Ce=3%, 3—Ce=1%, 4—Ce=0,25%, 5—Ce=0%.



Rys. 4. Wpływ koncentracji ceru na właściwą przenikalność elektryczną kwarcowych żel-szkieł przy różnych częstotliwościach pola elektrycznego $\nu=10^6$ Hz.



Rys. 5. Wpływ koncentracji ceru na właściwą przenikalność elektryczną kwarcowych żel-szkieł przy różnych częstotliwościach pola elektrycznego. 1— $\nu=106$ Hz, 2— $\nu=104$ Hz, 3— $\nu=103$ Hz, 4— $\nu=102$ Hz.



Rys. 6. Wpływ koncentracji ceru na tangens kąta strat dielektrycznych kwarcowych żel-szkieł przy różnych częstotliwościach pola elektrycznego. 1— $\nu=102$ Hz, 2— $\nu=103$ Hz, 3— $\nu=104$ Hz, 4— $\nu=106$ Hz.

ich wewnętrznej struktury i mogą służyć kryterium ich właściwości. Z tego punktu widzenia wydaje się ważne wykorzystanie metody spektroskopii dielektrycznej do oceny własności KZSz według parametrów elektrofizycznych. W pracy przytoczono wyniki badań oddziaływania zawartości Ce na elektrofizyczne własności KZSz w zależności od częstotliwości pola elektrycznego. Określono optymalne zakresy częstotliwości i koncentracji Ce, w granicach których parametry elektrofizyczne stają się najbardziej informatyczne dla oceny własności kwarcowych żel-szkieł.

Summary:

"Influence of cerium content on electrophysical properties of quartz gel-glass"

Ce-containing glass present an interest of its use as photo- and cathodoluminophors, magnetic active and photo-sensitive elements, detectors of ionizing radiation and materials with elevated radiation and optical stability, as well as light filters absorbing ultraviolet radiation. In this respect a great number of work has been accomplished in relation to glass, produced from melt. However, the researches of behaviour of cerium in glass, produced by low-temperature synthesis using sol-gel method are practically absent. The analysis of literature data has shown that such electrophysical parameters, as dielectric constant, specific electric conductance and the loss tangens of a dielectric of quartz gel-glass (QGG) depend significantly on the change of its inner structure and may serve as a criterion of its properties. From this standpoint of view the use of the method of dielectric spectroscopy is important for estimation of QGG properties by electrophysical parameters. In this work the results of researches, influence of Ce-content on electrophysical properties are show depending on the frequency of the electric field. Optimum frequency region have been detected, within which the electrophysical parameters are the most informative ones for estimation of the properties of quartz gel-glass.

Literatura:

- [1]Cao W. et al. Ceramic Substrates and Packages for Electronics Applications, 1989, v. 25, P. 409-418.
- [2]Chinirashkhar G.W., Shafer M.W. - Electronics and Glass Divisions. 1986, v. 5, P. 309-311. from the article of V.I. Zubko, A.A. Boyko, I.M. Melnichenko, E.N. Poddenezhny, V.A. Korobov

Streszczenie:

Ce-zawierające szkła budzą zainteresowanie ze względu wykorzystania ich w jakości foto- i katodoluminoforów, elementów magnetoaktywnych fotoczułych, detektorów promieniowania jonizującego i materiałów o podwyższonej stałości radiacyjno-optycznej oraz filtrów optycznych pochłaniających promieniowanie ultrafioletowe. W tym kierunku przeprowadzono dużą ilość prac w odniesieniu do szkieł otrzymanych z masy stopionej. Jednak badań zachowania się ceru w szklach otrzymanych przez syntezę niskotemperaturową według metody zol-żel praktycznie brak. Analiza danych literaturowych wykazała, że takie parametry elektrofizyczne, jak przenikalność dielektryczna, właściwa przewodność elektryczna i tangens kąta strat dielektrycznych kwarcowych żel-szkieł (KZSz) istotnie zależą od zmiany