

УДК 537.311+666.11.01

## О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

В. П. ПЕТРОСЯН и Р. С. САРИНГЮЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IV 1973

Приведены результаты вычисления удельной электропроводности ( $\gamma$ ) неорганических стекол для широкой области температур. Аномальное изменение кривой зависимости  $\lg \gamma$  от  $1/T^\circ\text{K}$  в переходном состоянии стекол связывается с расширением спектра распределения ионов по временам их релаксации.

Рис. 4. лит. ссылок 6.

Изучение кинетических параметров вещества (электропроводности, вязкости, диффузии и др.) позволяет создать представление как о механизме соответствующих процессов, так и о структурных изменениях, происходящих в стекле при данных условиях.

Величина удельной электропроводности ионных диэлектриков

$$\lg \gamma = A - \frac{B}{T}, \quad (1)$$

где  $A$  и  $B$ —постоянные, а  $T$ —абсолютная температура, впервые была рассчитана Френкелем [1]. Распространяя основные физические предпосылки теории Френкеля на стекла, Мюллер [2] придал этим величинам определенный физический смысл. Постоянная  $B$  связывается с энергией диссоциации иона  $\Delta\Phi$  и энергией  $E$  перемещения диссоциированного иона условием

$$B = \frac{\Delta\Phi + 2E}{4,6R}, \quad (2)$$

а величина  $A$  определяется соотношением

$$A = \lg [M] + P_T, \quad (3)$$

где  $[M]$ —концентрация щелочных ионов в стекле,  $P_T$ —фактор подвижности иона. Его значение определяется изменением энтропии активации ( $\Delta S$ ) иона условием

$$P_T = P_0 - \frac{\Delta S}{4,6R}, \quad (4)$$

где

$$P_0 = 4,98 - \lg \frac{\lambda^2 \nu_0 e}{900RT}. \quad (5)$$

Здесь  $\lambda$ —ширина потенциального барьера,  $\nu_0$ —частота собственных колебаний иона.

Теория электропроводности Мюллера оказалась удобной для анализа экспериментальных данных [3]. Согласно этой теории для стабильного состояния стекла величина

$\Delta S$  обращается в нуль и отличается от него при локальных изменениях структуры стекла.

В настоящей работе ставится задача определения величины электропроводности неорганических стекол при существовании в образце спектра распределения ионов по временам их релаксации. Образование такого спектра связано с появлением в стекле областей неоднородности его плотности.

### К теории электропроводности ионных диэлектриков

В теории Френкеля учитываются ионные перебросы через одинаковые по величине потенциальные барьеры. Обозначив длительность пребывания иона в данном равновесном положении через  $\tau$  (время релаксации иона), значение удельного объемного сопротивления можно представить в виде

$$\rho_v = \rho_0 \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (6)$$

где

$$\rho_0 = \frac{6kT}{n\tau_0^2 q^2 v_0}. \quad (7)$$

Здесь  $n$  показывает объемную плотность ионов,  $q$ —их заряд, а время релаксации  $\tau$  связано с энергией активации иона ( $G_0$ ) условием

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{G_0}{kT}\right). \quad (8)$$

Величина  $\tau$  определяется частотой собственных колебаний иона соотношением

$$\tau_0 = \frac{3}{v_0}. \quad (9)$$

С охлаждением образца усиливается межмолекулярное взаимодействие, возрастает его вязкость, усложняются условия, в которые попадают ионы. Это является причиной образования спектра распределения ионов по временам их релаксации. В образце существует наиболее вероятное время релаксации ( $\tau_v$ ) ионов, вокруг которого ионы распределяются с наибольшей плотностью. Функция распределения ионов  $f(S)$  относительно параметра  $S$ , определяемого соотношением

$$S = \ln \frac{\tau}{\tau_0} \quad (10)$$

для аморфного изотропного диэлектрика, должна представляться графически симметричной и быстроспадающейся кривой. Вид такой функции можно задать при помощи нормальной функции распределения ионов по логарифмам их времен релаксации [4]:

$$f(S) = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \exp(-b^2 S^2), \quad (11)$$

где « $b$ » — параметр, характеризующий ширину спектра. Его величина может изменяться от нуля (бесконечно широкий спектр) до бесконечности (распределение ионов с одним временем релаксации).

При существовании в стекле набора времен релаксации ионов величина удельного объемного сопротивления ( $\rho_v$ ) будет определяться средним временем релаксации ионов, т. е.

$$\rho_v = \rho_0 \frac{\langle \tau \rangle}{\tau_0}, \quad (12)$$

где

$$\langle \tau \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \tau f(S) dS = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \tau_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(S) \exp(-b^2 S^2) dS$$

или

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 \exp\left(\frac{1}{4b^2}\right) \quad (13)$$

$$\rho_v = \rho_0 \frac{\tau_0}{\tau_0} \exp\left(\frac{1}{4b^2}\right) \quad (14)$$

и

$$\gamma = \gamma_0 \frac{\tau_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{1}{4b^2}\right). \quad (15)$$

Приведенные соотношения позволяют получить новый вид зависимости  $\lg \gamma$  от  $1/T^\circ\text{K}$ :

$$\lg \gamma = \lg \gamma_0 + \lg \frac{\tau_0}{\tau_0} - \frac{\lg e}{4b^2}. \quad (16)$$

Если для времени релаксации ионов использовать равенство (8), то можно получить соотношение

$$G_0 = kT (\ln \tau - \ln \tau_0) = kT \left( S + \ln \frac{\tau_0}{\tau_0} \right);$$

тогда

$$\langle G_0 \rangle = kT \ln \frac{\tau_0}{\tau_0} \quad \text{и} \quad \tau_0 = \tau_0 \exp\left(\frac{\langle G_0 \rangle}{kT}\right).$$

При повышении температуры, когда спектр сужается вокруг  $\tau_0$ , величина энергии активации иона  $G_0$  оказывается равной энергии активации иона расплавленного состояния стекла ( $G_{0,p}$ ); поэтому в рассматриваемом случае можно принять, что  $\langle G_0 \rangle = G_{0,p}$ , а соотношение (16) видоизменить:

$$\lg \gamma = \lg \gamma_0 - \frac{G_{0,p} \lg e}{kT} - \frac{\lg e}{4b^2}. \quad (17)$$

Однородная структура вещества определяется существованием в образце свободного объема. Экспериментальное определение величины свободного объема стеклообразующих материалов показало, что в температурной области ниже температуры стеклования ( $T_c$ ) образцов свободный объем возрастает линейно с температурой [5]. С дальнейшим нагреванием образца рост свободного объема происходит почти по экспоненциальному закону с коэффициентом объемного расширения, во много раз превосходящим эту величину для твердых стекол. Параметр « $b^2$ », определяющий ширину спектра, можно считать находящимся в прямой пропорциональной зависимости от свободного объема, а его зависимости от температуры образца придать аналитический вид при помощи эмпирической формулы

$$\frac{4}{\lg e} b^2 = \frac{kT}{(G_{0,c} - G_{0,p}) \lg e} \left[ 1 + \frac{T_0}{T} \exp\left(\alpha \lg \frac{T}{T_c}\right) \right], \quad (18)$$

где  $G_{0,c}$  — энергия активации иона в твердых стеклах,  $T_c$  и  $\alpha$  — постоянные, определяемые из опытных данных. При таком выборе функциональной зависимости для „ $b^2$ “ от абсолютной температуры образца величина  $\lg \tau$  примет новую форму:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 - \frac{G_{0,p} \lg e}{kT} - \frac{(G_{0,c} - G_{0,p}) T}{T + T_0 \exp\left(\alpha \lg \frac{T}{T_c}\right)} \cdot \frac{\lg e}{kT}. \quad (19)$$

Эту формулу можно привести к виду, применяемому для системы с одним временем релаксации ионов:

$$\lg \tau = \lg \tau_0 - \frac{\Delta_0 G}{k} \cdot \frac{\lg e}{T}, \quad (20)$$

если энергию активации иона  $\Delta_0 G$  задать равенством

$$\Delta_0 G = G_{0,p} + \frac{(G_{0,c} - G_{0,p}) T}{T + T_0 \exp\left(\alpha \lg \frac{T}{T_c}\right)}. \quad (21)$$

В этом случае графическое изображение кривой зависимости  $\lg \tau$  от  $1/T^\circ K$  будет представлять собой кривую, плавно переходящую от одной прямой, определяющей эту зависимость для жидкого состояния, к другой прямой, соответствующей твердому состоянию стекла.

Учитывая, что энтропия активации иона  $\Delta_0 S$  связана с величиной  $\Delta_0 G$ , представляющей собой термодинамический потенциал Гиббса, условием

$$\Delta_0 S = - \left( \frac{\partial \Delta_0 G}{\partial T} \right),$$

найдем

$$\Delta_0 S = (G_{0,c} - G_{0,p}) \frac{(0,434z - 1) T_0 \exp\left(z \lg \frac{T}{T_c}\right)}{\left[T + T_0 \exp\left(z \lg \frac{T}{T_c}\right)\right]^2}. \quad (22)$$

Из полученных формул видно, что с изменением температуры образца в широких пределах величина  $\Delta_0 G$  возрастает от  $G_{0,p}$  до  $G_{0,c}$ , а величина энтропии активации ионов  $\Delta_0 S$  при этом в крайних точках обращается в нуль, достигая при некоторой температуре  $T$  максимума.

Отметим, что температурный коэффициент логарифма удельной электропроводности стекол показывает энтальпию активации. Действительно, из соотношения (20) имеем:

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \frac{1}{T}} = -k \left( \Delta_0 G + \frac{1}{T} \frac{\partial \Delta_0 G}{\partial \frac{1}{T}} \right) = -\frac{1}{k} (\Delta_0 G + T \Delta_0 S) = -\frac{1}{k} \Delta_0 H, \quad (23)$$

т. к.

$$\Delta_0 H = \Delta_0 G + T \Delta_0 S \quad (24)$$

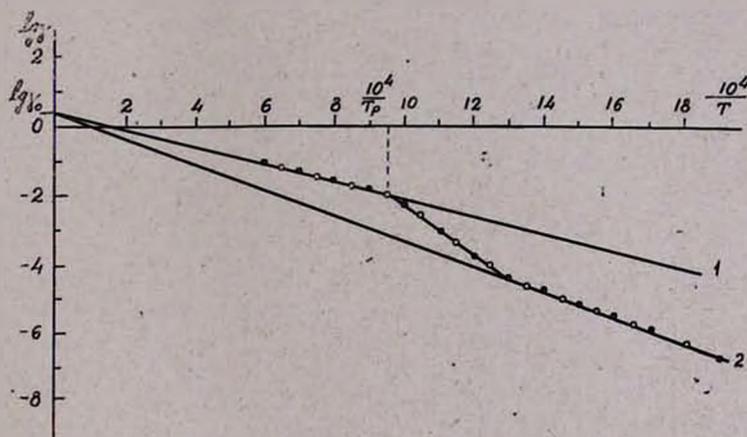


Рис. 1. Кривая зависимости  $\lg \gamma$  от  $1/T^\circ\text{K}$  для стекла состава 18%  $\text{K}_2\text{O}$  и 82%  $\text{SiO}_2$ . ● — экспериментальные данные, ○ — расчетные.

Для сопоставления приведенных соотношений с опытными данными рассмотрим кривую зависимости  $\lg \gamma$  от  $1/T^\circ\text{K}$  для простых щелочно-силикатных стекол. На рис. 1 приводится кривая зависимости  $\lg \gamma$  от  $1/T^\circ\text{K}$  для стекла состава 18%  $\text{K}_2\text{O}$  и 82%  $\text{SiO}_2$ , заимствованная из работы [6]. Сплошными точками указаны опытные данные, а кружочками — расчетные, вычисленные нами для некоторых температур образца по формуле (20). Как видим между обоими видами данных существует определенное соответствие.

Из приведенных соотношений можно показать, что параметры  $T_0$  и  $z$  легко определить при построении графика функции  $Z$ , определяемой условием

$$Z = \lg \left[ \frac{10^4 (\operatorname{tg} \alpha_c - \operatorname{tg} \alpha_p)}{\lg \gamma_p - \lg \gamma} - T \right] = \lg T_0 + 0,434 \alpha \lg \frac{T}{T_c}, \quad (25)$$

где  $\alpha_p$  и  $\alpha_c$  показывают углы, образуемые прямыми 1 и 2 рис. 1 по отношению к оси абсцисс,  $\lg \gamma_p$  — значение  $\lg \gamma$ , соответствующее прямой 1, экстраполированной в область низких температур. Для температурного интервала переходного состояния стекла, когда  $T_c < T < T_p$ , где  $T_p$  — температура перехода стекла в расплавленное состояние, величина  $Z$  должна находиться в линейной зависимости от  $\lg T/T_c$ . Для данного состава стекла эта прямая показана на рис. 2, по которой рассчитываются параметры  $T_0$  и  $\alpha$ . Эти величины для указанного стекла оказались равными  $10^\circ$  и  $53$ , соответственно.

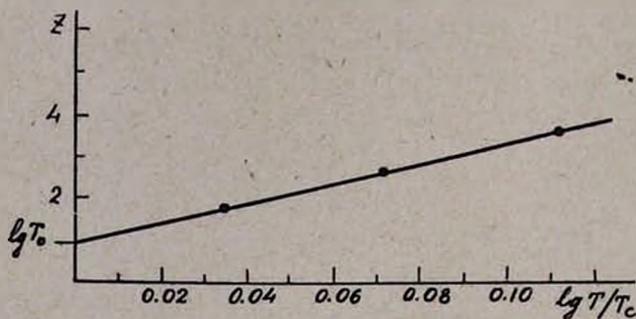


Рис. 2. Кривая зависимости функции  $Z$  от  $\lg \frac{T}{T_c}$  для данного стекла.

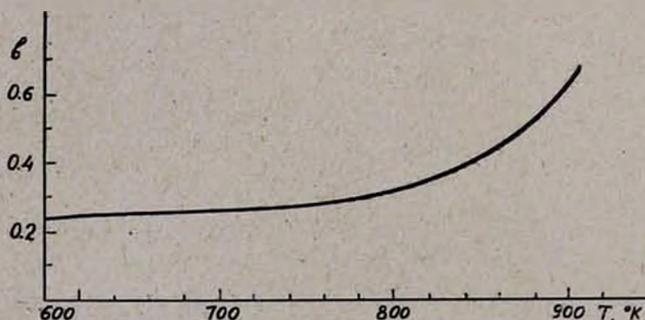


Рис. 3. Кривая зависимости параметра « $b$ » от температуры образца.

Рассчитанные значения величин  $T_0$  и  $\alpha$  позволили построить кривую зависимости параметра « $b$ », характеризующую ширину спектра, от температуры, показанную на рис. 3. Ход этой кривой соответствует выбранной нами эмпирической формуле. Ниже  $T_c$  ( $770^\circ \text{K}$ ) кривая переходит в прямую, а выше  $T_c$  скорость увеличения параметра « $b$ », в зависимости от температуры, резко возрастает.

На рис. 4 показаны кривые зависимости энергии активации иона  $\Delta_0 G$  (кр. 1) и энтропии активации (кр. 2) от температуры образца. Характер приведенных кривых, полученный нами в предположении существования в стекле спектра распределения иона по временам релаксации, соответствует условиям теории электропроводности стекол Мюллера.

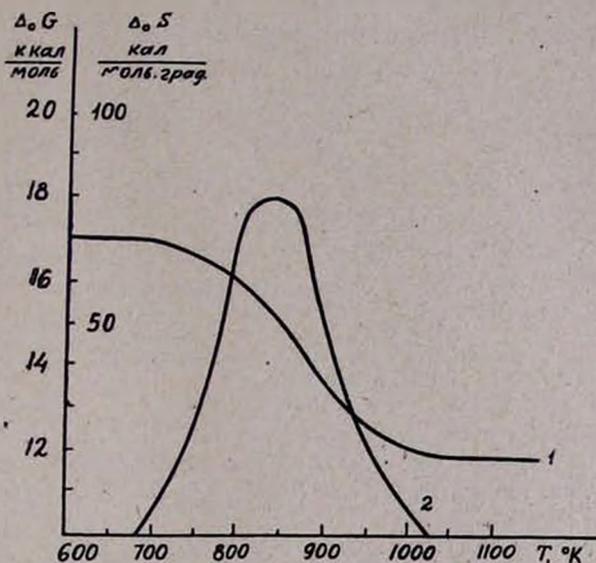


Рис. 4. Кривые зависимости; 1—энергия активации  $\Delta_0 G$ ; 2—энтропии активации от температуры образца.

Таким образом, приведенный расчет электропроводности неорганических стекол связывает энтропию активации ионных перебросов с параметрами, характеризующими ширину спектра распределения ионов по временам их релаксации.

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ  
ՋԵՐՄԱՑԻՆ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ Լ. Ռ. Ս. ՍԱՐԻՆԳՅՈՒՅԱՆ

Ներկայացված են անօրգանական ապակիների էլեկտրահաղորդականության ջերմաստիճանային կախվածության հաշվարկի արդյունքները, ելնելով իոնների բաշխման սպեկտրից ըստ ռելակսացիայի ժամանակի: Ապակիների էլեկտրահաղորդականության հաշվարկը կատարված է սպեկտրի լայնությունը բնորոշող պարամետրի համար էմպիրիկական բանաձևի ընտրությամբ:

Սպեկտրի փոփոխությունները կապվում են ապակու խտության անհամասեռությունների հետ:

Զերմաստիճանի բարձրացումը, որը ուղեկցվում է ապակու ազատ ծավալի աճով, հանգեցնում է սպեկտրի ինդացմանը:

Հաշվարկների արդյունքները համապատասխանում են անօրգանական ապակիների էլեկտրահաղորդականության տեսության մասին Մյուլլերի պատկերացումներին:

## ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY OF INORGANIC GLASSES

V. P. PETROSSIAN and R. S. SARINGOULIAN

The temperature dependence of conductivity of inorganic glasses containing traces of foreign ions has been examined. Calculations made by adjusting the parameters of an empirical formula have found to agree with Muller's views of conductivity of inorganic glasses.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
2. Р. Л. Мюллер, ФТТ, 2, 1333, (1960); ЖТФ, 25, 276, (1955).
3. К. А. Костянян, Арм. хим. ж., 19, 471, 557, (1966).
4. К. W. Wagner, Ann. Physik, 4, 817 (1913).
5. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. ИЛ, М., 1963.
6. К. А. Костянян, Е. А. Ерзнкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 613 (1964).