

УДК 539.213

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. Петросян, А. В. Джанбарянц, С. П. Петросян

Модель ионных переходов в неорганических стеклах

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Г. Манвеляном 14/III 1974)

В основе модели активации носителей тока в стеклах лежит представление Френкеля (¹) о жидком состоянии вещества. Согласно Френкелю возрастание объема при нагревании образца происходит за счет образования свободного пространства («дырки») между структурными элементами вещества. Переходный процесс возникает под действием флуктуации тепловой энергии при вытеснении вещества из участков, расположенных поблизости к данному иону, с освобождением для него свободного пространства и при захлопывании одной из близлежащих «дырок».

При охлаждении стекла до области переходного состояния распределение «дырок» в веществе меняется. Общий объем свободного пространства уменьшается, так как образец сжимается. Часть «дырок» при этом исчезает. Размеры оставшихся в образце «дырок» возрастают. Это объясняется тем, что из-за усиления межмолекулярных взаимодействий уменьшается также степень разрыхленности структуры образца. Ионы попадают в различные условия, создается спектр распределения ионов по временам их релаксации. Подобное распределение создается и с размерами «дырок», так как в образце создается сложная структура.

Условно назовем «дырки— z » свободный объем, вмещающий более одного иона, сохранив за понятием «дырки» части пространства, способной вмещать только один ион. Активация ионов в стекле возникает при вытеснении вещества в «дырки— z », восстановлении в отдельных участках распределения «дырок», соответствующих жидкому состоянию стекла и активации иона в одну из образовавшихся «дырок».

Если при данной температуре образца «дырки— z » вмещает z «дырок», тогда изменение общего числа соседних «дырок» $d(z-1)$ вокруг данной фиксированной «дырки» в «дырке— z » окажется пропорциональным изменению температуры dT и числу соседних «дырок» $(z-1)$

$$d(z-1) = -z(T)(z-1)dT, \quad (1)$$

где $z(T)$ — некоторый коэффициент пропорциональности, определяемой величиной энергии сил межмолекулярного взаимодействия и температурой образца. В области низких температур из-за возросшей вязкости образца изменение общего числа соседних «дырок» при повышении температуры на dT градусов окажется незаметным, а $z(T)$ должно стать исчезающе малым. В области высоких температур стекла эта величина принимает постоянное значение, так как размеры «дырок» жидкого состояния вещества почти не изменяются. Этим условиям удовлетворяет функция вида

$$z(T) = \frac{A \exp\left(\frac{T - T_0}{T^*}\right)}{1 + \exp\left(\frac{T - T_0}{T^*}\right)}, \quad (2)$$

где A , T_0 и T^* — некоторые постоянные. Решение уравнения (1) при условии (2) выражается соотношением:

$$z = 1 + \frac{C}{1 + \exp\left(\frac{T - T_0}{T^*}\right)}, \quad (3)$$

где C — постоянная интегрирования.

Если энергию дыркообразования в веществе обозначить через B , тогда $B(z-1)$ будет представлять собой полную энергию распределения объема «дырки — z » на «дырки». Общий вид энергии активации иона представляется соотношением:

$$G_0 = G_{0,p} + B(z-1) = G_{0,p} + \frac{G_{0,c} - G_{0,p}}{1 + \exp\left(\frac{T - T_0}{T^*}\right)}. \quad (4)$$

Здесь $G_{0,p}$ и $G_{0,c}$ показывают энергии активации иона в расплавленном и переохлажденном стеклообразном состояниях вещества. Произведение постоянных B и C выражается через $G_{0,c}$ потому, что для области низких температур энергия активации G_0 принимает постоянное значение $G_{0,c}$. Температура T_0 является точкой перегиба изменения энергии активации иона с температурой образца, выражаемая через температуры стеклования (T_c) и перехода в расплавленное состояние (T_p) соотношением:

$$T_0 = \frac{1}{2}(T_p + T_c). \quad (5)$$

Температура T^* оценивается по температурному коэффициенту энергии активации иона при температуре образца T_0 :

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial T}\right)_{T=T_0} = -\frac{G_{0,c} - G_{0,p}}{4T^*} = -\frac{G_{0,c} - G_{0,p}}{T_p - T_c}$$

или

$$T^* = \frac{1}{4} (T_p - T_c). \quad (6)$$

Оценка параметров энергии активации ионов в стекле позволит определить температурный ход удельного объемного сопротивления (ρ_v) стекла по формуле Френкеля:

$$\lg \rho_v = \lg \rho_0 + \frac{G_0 \lg e}{10^3 R} \cdot \frac{10^3}{T} \quad (7)$$

В последнем соотношении G_0 выражается в ккал/моль единицах.

По равенству (4) можно найти и величину энтропии активации иона в стекле:

$$\Delta_0 S = - \left(\frac{\partial G_0}{\partial T} \right)_v = \frac{(G_{0,c} - G_{0,p}) \exp \left(\frac{T - T_0}{T^*} \right)}{T^* \left[1 + \exp \left(\frac{T - T_0}{T^*} \right) \right]^2}, \quad (8)$$

а также и энтальпию активации

$$\Delta_0 H = G_0 + T \Delta_0 S. \quad (9)$$

Таблица 1

Электрические параметры стекла состава 18% K_2O и 82% SiO_2

Т-К	$\lg \rho_v$		G_0 ккал/моль	$\Delta_0 S$ ккал/м. г.	$\Delta_0 H$ ккал/моль
	экспериментальное	теоретическое			
473	7.20	7.27	17.25	0.33	17.41
573	5.90	5.84	17.16	0.41	17.39
673	4.95	4.88	17.04	2.26	18.39
773	4.14	4.04	16.68	4.80	20.55
873	3.35	3.27	16.00	8.74	23.86
973	2.50	2.57	15.07	10.70	25.48
1073	2.04	2.01	14.04	8.20	22.62
1173	1.72	1.77	13.40	4.40	17.09
1273	1.54	1.55	13.09	2.02	15.63
1373	1.42	1.35	12.96	0.80	14.06
1473	1.21	1.20	12.92	0.35	13.05
1573	1.08	1.08	12.89	0.12	13.05
1673	0.98	0.98	12.88	0.05	12.97

Проверка приведенных рассуждений с данными опыта для различных щелочных силикатных стекол (2) показала хорошее соответствие. В качестве иллюстрации в табл. 1 показаны данные для стекла состава 18% K_2O и 82% SiO_2 , для которого T_p и T_c оказались равными 900 и 490 °С, и $G_{0,c}$ и $G_{0,p}$ — 17,25 и 12,88 ккал/моль, а $\lg \rho_0 = -0,73$. Данные этой таблицы показывают, что расхождение между опытными и рассчитанными значениями $\lg \rho_v$ не превышает 10%.

Ереванский государственный университет

Անօրգանական ապակիներում իոնային անցումների մոդելը

Ֆրենկելի նյութերի հեղուկ վիճակի մոդելների հիման վրա մշակված է անօրգանական ապակիներում իոնային անցումների մոդելը: Ստացված բանաձևը բացատրում է անօրգանական ապակիների էլեկտրա-հաղորդակցության չերմաստիճանային կախվածության կորի տեսքը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՔԻՅՈՒՆ

¹ Մ. Մ. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945. ² К. А. Костикян и Е. А. Ерэнкян, «Известия АН Арм. ССР» (хим. п.), 17, 6, 613 (1964).