

УДК 541.13

ПОЛИЩЕЛОЧНОЙ ЭФФЕКТ В СТЕКЛАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ В РАМКАХ МОДЕЛИ МИКРОНЕОДНОРОДНОГО СТРОЕНИЯ СТЕКЛА

© 2024 г. А. Ю. Добош^{a, *}, И. А. Соколов^{b, c}, Н. Н. Химич^a

^aВМА им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

^bИнститут химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия

^cСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: alex_dbsh@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

На примере силикатных стекол составов $(33.3-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ и $(33.3-x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ с чисто катионной проводимостью и халькогенидных стекол разрезов $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ и $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, рассмотрена возможность описания проявления полищелочного эффекта в биметаллических стеклах в рамках модели микронеоднородного строения стекла при помощи аддитивных схем, использующих концентрационные зависимости электропроводности монометаллических стекол с содержанием одновалентных металлов, равным их содержанию в смешанном стекле. Показано удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных. При этом в щелочных силикатных стеклах нелинейное изменение параметров электропроводности связано с миграцией двух щелочных катионов и последовательной заменой проводимости с преимущественным участием одного иона другим. В исследованных халькогенидных стеклах аналогичное изменение электрических параметров связана со сменой основного типа носителя тока при эквивалентном замещении в объеме стекла серебра на медь: смешанная, преимущественно ионная проводимость сменяется чисто электронной.

Ключевые слова: стекло, микронеоднородное строение стекла, электропроводность, полищелочной эффект, подвижность катионов

DOI: 10.31857/S0424857024060044, EDN: PUUPRQ

MIXED-ALKALI EFFECT IN GLASSES OF DIFFERENT CLASSES IN THE FRAMEWORK OF A MICROINHOMOGENEOUS-GLASS-STRUCTURE MODEL

© 2024 A. Yu. Dobosh^{a, *}, I. A. Sokolov^{b, c}, and N. N. Khimich^a

^aVMA named after S.M. Kirov, St. Petersburg, Russia

^bInstitute of Silicate Chemistry RAS, St. Petersburg, Russia

^cPeter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

*e-mail: alex_dbsh@mail.ru

By example of the silicate glasses with the compositions $(33.3-x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ and $(33.3-x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ with purely cationic conductance and chalcogenide glasses $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ and $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$ with mixed ionic-electronic conductance, consideration has been given to the describing of the mixed-alkali effect in bimetallic glasses in the framework of a microinhomogeneous-glass-structure model using additive schemes involving concentration dependences of conductivity of monometallic glasses with the monovalent metal content equal to that in the mixed glass. A satisfactory agreement between experimental and calculated data is demonstrated. Herein, in the alkaline silicate glasses the non-linear variation of the conductivity parameters is connected with the migration of two alkaline cations and sequential replacement of the conductance mainly involving an ion by that involving another ion. In the studied chalcogenide glasses, a similar varying of electrical parameters is connected with the replacement of

the majority current carrier upon the equivalent substituting of copper for silver in the glass bulk: the mixed, predominantly ionic conductance is replaced by purely electronic one.

Keywords: glass, microinhomogeneous glass structure, electrical conductivity, polyalkaline effect, cation mobility

ВВЕДЕНИЕ

Важной областью применения щелочных силикатных стекол являются различные устройства интегральной оптики. Это обусловлено высокими оптическими и механическими характеристиками этих стекол, возможностью плавного изменения всего набора физико-химических (в том числе и оптических) свойств с изменением состава, возможностью получения с использованием современных технологий изделий из стекла практически любой формы и т. д. В настоящее время существует целый ряд методов формирования градиентных оптических элементов в стеклах. В первую очередь это метод ионного обмена между поверхностью стекла и, например, соевым расплавом, термическая диффузия, ионная имплантация, а относительно недавно появились новые методы формирования оптических структур при помощи облучения поверхности стекла пучком электронов и лазерная запись таких структур, как на поверхности, так и в объеме стекла [1–3]. Результатом применения всех этих методов являются локальное изменение состава и структуры стекла, а также возникновение различного рода механических напряжений в нем, что приводит к изменениям всех физико-химических параметров в области воздействия, в том числе и показателя преломления.

Одним наиболее перспективным из перечисленных выше методов является лазерная запись 3D-оптических структур в объеме стекла с использованием фемтосекундного лазера небольшой мощности, воздействие которого не приводит к заметному разрушению трехмерной сетки стекла, а ограничивается инициированием миграции щелочных катионов из точки фокуса лазерного луча к границам области его воздействия, что в итоге приводит к изменению состава стекла в малом объеме, а быстрый нагрев и такое же быстрое охлаждение этого объема обуславливают появление механических напряжений. В итоге в объеме стекла получается градиентный оптический элемент, например, волновод [3].

Понятно, что воздействие лазерного луча на участок поверхности или на малый объем в глубине стекла сопровождается целым рядом взаимосвязанных процессов, многие из которых и доля участия каждого из них в конечных результатах

этого воздействия до настоящего времени однозначно не определены, но среди них можно выделить два, на наш взгляд, очень важных процесса.

Первый из них — миграция щелочных катионов из точки фокуса лазерного луча к границам области его воздействия. Эта миграция вызвана наведенной лазером разностью потенциалов между “горячей” точкой фокуса и относительно холодными краями области воздействия, на которых формируется и накапливается объемный отрицательный заряд, что и обуславливает в итоге миграцию этих катионов [4].

Следует отметить, что появление аналогичного объемного отрицательного заряда в приповерхностном слое стекла наблюдалось авторами [5] при облучении пучком электронов натриево-силикатных стекол, содержащих ионы серебра или меди, что приводило к миграции подвижных ионов Ag^+ и Cu^+ из объема стекла к его поверхности, а в работе [6] отмечена миграция катионов калия, вызванная теми же причинами. В конечном счете, указанное перераспределение этих катионов приводит к увеличению показателя преломления стекла в приповерхностном слое, по сравнению с объемом, т. е. к получению оптического волновода.

Однако в этом случае поток электронов вызывает не только появление отрицательного заряда на поверхности стекла, но и ее разогрев: авторы [5] выделяют несколько стадий воздействия электронного пучка на поверхность стекла, среди которых, в частности: (1) разогрев поверхностного и приповерхностного слоя стекла, (2) образование области с отрицательным объемным зарядом вблизи поверхности стекла, (3) миграция подвижных ионов Ag^+ и Cu^+ из “холодного” объема в разогретую область с отрицательным объемным зарядом, (4) возможное восстановление этих катионов до металлического состояния и формирование наночастиц серебра.

Иными словами, воздействие пучка электронов на поверхность стекла и его приповерхностный объем приводит к накоплению отрицательного заряда в разогретой области воздействия, а результатом действия лазера является накопление отрицательного заряда не в “горячей” точке фокуса лазерного луча, а по “холодным” границам области воздействия.

Общее же здесь то, что возникающий в объеме или на поверхности стекла отрицательный заряд является причиной миграции одновалентных катионов из сетки стекла в сторону этого заряда.

Еще один миграционный процесс в стекле под воздействием лазерного излучения, о котором следует упомянуть, это возможное проявление так называемого эффекта Соре — процесса миграции щелочных катионов из холодной области стекла в разогретую область вблизи точки фокуса лазерного луча. Понятно, что это встречный процесс тому процессу, который вызван градиентом потенциала.

Исследованию двух этих процессов в щелочных ниобофосфатных стеклах посвящены работы [7–12], в которых показано, что термически стимулированная диффузия щелочных ионов проявляется гораздо слабее, чем диффузия, вызванная наличием градиента потенциала. Правда, в этом случае удастся создать температурный градиент по образцу без его разрушения в пределах 200–250°C/мм, что наверняка меньше, чем в случае лазерного воздействия на стекло.

Следует отметить, что подавляющее большинство указанных выше исследований проводится с оксидными стеклами, прозрачными в видимой области; аналогичных исследований для стекол на основе халькогенов — серы, селена и теллура, прозрачных в ИК-области спектра, значительно меньше.

Различные халькогенидные стекла, в том числе и металлсодержащие, давно и хорошо изучены [13, 14]. Тем не менее, в связи с их уникальными свойствами (в основном оптическими) интерес к ним не угасает. В настоящее время продолжают появляться работы, посвященные исследованию их физико-химических (и оптических) свойств для последующего применения в различных устройствах инфракрасной техники, оптических хранилищах информации, различных функциональных элементах, устройствах интегральной оптики и др., изготовление которых в настоящий момент и в ближайшем будущем, вероятно, не обойдется без применения лазерного излучения.

Не следует также забывать, что сами халькогенидные стекла являются прекрасными модельными объектами, многие из которых, наряду с уникальными свойствами, обладают практически всем набором основных свойств, присущих и стеклам оксидным [13, 14].

Известно, что в основе получения практически любых градиентных структур лежат различного рода диффузионные процессы. В этой связи исследование миграционных характеристик

в стеклах, вызванных различными движущими силами (например, градиентом концентрации и градиентом электрического поля) тесно связаны друг с другом [15]. При этом исследования процессов диффузии во многих случаях могут вызывать значительные экспериментальные затруднения, однако целый ряд сведений о диффузионных процессах можно получить существенно проще из данных по электрическим свойствам этих стекол.

В этой связи в рамках настоящей работы нами получен ряд простых щелочных силикатных стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, полищелочных стекол составов $(33.3 - x) \text{Li}_2\text{O} \cdot x \text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7 \text{SiO}_2$ и $(33.3 - x) \text{K}_2\text{O} \cdot x \text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7 \text{SiO}_2$, а также серебряно-медьсодержащих стекол на основе триселенида мышьяка $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5} \cdot (\text{Ag}-\text{Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$ и исследованы их физико-химические свойства, в том числе и электрические.

По всем перечисленным выше силикатным составам существуют справочные данные, но наблюдается значительное расхождение данных различных авторов (см. справочник [30]). В связи с этим существовала необходимость повторного синтеза стекол и сравнения полученных данных с литературными данными и в случае удовлетворительно согласия между ними частично использовать последние. Стекла систем $\text{Ag}-\text{As}-\text{Se}$ и $\text{Cu}-\text{As}-\text{Se}$ описаны в [13, 14, 25, 31], а свойства стекол $(\text{Ag}-\text{Cu})_x \text{AsSe}_{1.5}$, но с другим суммарным содержанием серебра и меди — только в [25].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Силикатные стекла (в количестве 80–100 г) варились в платиновом тигле в электропечи на воздухе по классической технологии из твердых оксида кремния (квалификации “ос.ч.”) и карбонатов щелочных металлов (“х.ч.”) с выдержкой при максимальной температуре 1450–1500°C до осветления расплава (1.5–3 ч). Твердые стекла получались в режиме закалки от температуры ~950–1000°C на стальную плиту, нагретую до 200°C, с последующим отжигом в муфельной печи при температуре 350–400°C в зависимости от состава в течение ~3.5–4 ч, после чего образцы охлаждались до комнатной температуры вместе с печью. Сами образцы представляли собой плоскопараллельные таблетки толщиной 3.5–4 и диаметром 25–30 мм.

Стекла $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ и $(\text{Ag}-\text{Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$ также синтезировались в электропечи из элементарных веществ (квалификации “ос.ч.”) в вакуумированных кварцевых ампулах при

максимальной температуре $\sim 950^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч при постоянном перемешивании, навеска стекла составляла 5–8 г. Элементарный селен предварительно перегонялся в вакууме для удаления остаточной влаги и углеводородов (углерода).

Стекла получались в режиме закалки ампулы на воздухе, последующий отжиг для снятия остаточных напряжений проводился при температуре на $\sim 15^\circ$ ниже T_g в течение 4–5 ч, после чего образцы охлаждались вместе с печью. В результате получались однородные монолитные образцы (толщиной 3–3.5 и диаметром 10–12 мм).

Электропроводность измерялась на постоянном токе с использованием моста Р4060 в режиме нагревания и охлаждения с использованием активных (амальгамных) электродов и охранного кольца.

Во всех случаях температурная зависимость удельной электропроводности (σ) – $\lg \sigma = f(1/T)$ представляла одну прямую линию, явлений гистерезиса не наблюдалось.

Энергия активации электропроводности, в соответствии с [17], рассчитывалась по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{2kT}\right), \text{ где } E_\sigma - \text{энергия активации}$$

электропроводности (эВ), представляет из себя сумму энергии активации процесса диссоциации мигрирующего иона и удвоенную энергию активации ионного смещения в среде полярных с.х.е. ($E_\sigma = E_{\text{дис}} + 2E_a$), где σ_0 – предэкспонента, k , T – обычные значения.

Числа переноса щелочных ионов и ионов Ag^+ в рамках настоящей работы не определялись, использовались литературные данные.

Плотность образцов определялась методом гидростатического взвешивания в CCl_4 с точностью $\pm 5 \times 10^{-4}$ г (использовались весы WA–33).

Полученные данные удовлетворительно согласуются с данными [29] для силикатных стекол и с данными [13, 14, 25] для халькогенидных.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследования электрических свойств стекол различных классов проводятся достаточно регулярно и уже свыше ста лет, и к сегодняшнему дню накоплен богатый экспериментальный материал, позволяющий количественно и качественно трактовать электрические параметры не только в зависимости от химического состава, но и от структурных особенностей стеклообразных материалов.

В этой связи модель микронеоднородного строения стекла, предложенная в пятидесятые

годы прошлого века профессором Р.Л. Мюллером, позволяющая с единых позиций описать целый ряд свойств (включая электрические и миграционные), как простых бинарных, так и более сложных стеклообразных систем с содержанием как одного, так и двух оксидов-модификаторов, представляет несомненный интерес. Модель с успехом применялась для описания зависимости от состава физико-химических свойств фосфатных, алюмосиликатных, галогенсодержащих и халькогенидных стекол.

В основе модели микронеоднородного строения стекла лежит идея о селективном взаимодействии компонентов будущих стекол в расплаве при высоких температурах, в результате которого образуются структурно-химические фрагменты, определяющие в дальнейшем набор всех физико-химических свойств стекол, полученных из этих расплавов.

Понятно, что строение расплава (соответственно будущего стекла) при постоянной температуре и его изменение с изменением температуры зависит как от химической природы компонентов и количественных соотношений между этими компонентами, так и от установления различного рода химических равновесий в этом расплаве, которые в дальнейшем фиксируются в процессе стеклования [16–19]. В этой связи следует отметить цикл работ по исследованию термодинамических характеристик (на основе применения метода ЭДС) боратных, силикатных и германатных расплавов с различным содержанием щелочных оксидов и описанию возможного образования различных соединений, структурных и надструктурных фрагментов в этих расплавах [20–23]. Кроме этого, значительное влияние на свойства стекол оказывают и кинетические особенности процессов их получения, о чем не следует забывать.

После того, как структура расплава, соответствующая той температуре, от которой происходит закалка стекла, в первом приближении “замораживается” в процессе стеклования, получается неупорядоченная система – твердое стекло. В отличие от структуры кристалла с ее ближним и дальним порядком, которую можно представить при помощи описания элементарной ячейки и закона трехмерного ее перемещения в пространстве, структуру твердых стекол принято описывать посредством так называемых “структурно-химических единиц” (с.х.е.).

Следует отметить, что с.х.е. – только модельные представления, отражающие вероятную тенденцию стремления расплава (и соответствующей

ющего твердого стекла) к структуре, которая соответствует той температуре, от которой производится закалка — резкое охлаждение без кристаллизации, которая “замораживается” и сохраняется в твердых стеклах длительное время. Не существует ни одного прямого метода однозначного определения с.х.е. в твердых стеклах; все, что имеется в литературе в этой связи — совокупный итог самых разных результатов, полученных различными структурно-чувствительными методами.

Тем не менее, такое описание структуры стекол в настоящий момент считается общепризнанным и широко применяется, в том числе и в модели микронеоднородного строения стекла (см., например, [24]).

В рамках модели микронеоднородного строения стекла все структурно-химические фрагменты делятся на две группы: полярные с.х.е. и неполярные с.х.е., причем конкретный тип каждой из них и соотношение между их количествами и определяет весь набор физико-химических свойств простых и сложных стекол [16–18].

Неполярные с.х.е. связаны неполярной или слабо полярной ковалентной связью ($\text{SiO}_{4/2}$, $\text{BO}_{3/2}$, P_2O_5 , AsS_3 , $\text{AsAs}_{3/3}$ и т. д.); ясно, что эти с.х.е. в основном участвуют в построении трехмерной сетки стекла.

Каждая из неполярных с.х.е. не содержит ионов — потенциальных носителей тока и, следовательно, они не являются ионогенными. Связанные между собой они образуют среду с низким значением диэлектрической проницаемости. Если в неполярной среде присутствует незначительное количество полярных с.х.е., процесс их диссоциации затруднен; затруднена также в этой среде и последующая миграция ионов-носителей тока.

Вторая группа с.х.е. — полярные (они же ионогенные) фрагменты имеют в своем составе связь с заметной степенью ионности (это с.х.е. типа $\text{Na}^+\text{O}^-\text{SiO}_{3/2}$, $(\text{K}^+\text{O}^-)_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{Cl}^-\text{[Pb}^{2+}\text{O}^-\text{SiO}_{3/2}]$, $\text{Na}^+\text{[BO}_{4/2}]^-$, $\text{Ag}^+\text{S}^-\text{AsS}_{2/2}$ и др.). В объеме стекла полярные с.х.е. играют более сложную роль: это фрагменты ионогенные и диссоциируют с образованием ионов-носителей тока; среда, образованная этими с.х.е. имеет более высокую диэлектрическую проницаемость и способствует как этой диссоциации, так и последующей миграции уже диссоциированных ионов. При этом, концентрация полярных с.х.е. напрямую связана с количеством введенного в состав стекла оксидомодификатора.

Поскольку растворимость полярных с.х.е. в среде, образованной неполярными с.х.е., ограничена, при малых концентрациях оксидомодификаторов области, образованные полярными с.х.е., невелики и изолированы друг от друга средой неполярных фрагментов. Стекла с такими особенностями структуры сквозной ионной проводимостью не обладают, электропроводность их мала (соответственно велика энергия активации электропроводности).

Сквозная же ионная проводимость появляется при такой концентрации оксидомодификаторов, при которой некогда изолированные области полярных с.х.е. сливаются с образованием сплошных неразрывных каналов по всему объему стекла, которые пронизывают это стекло насквозь. При этих (и более высоких) концентрациях оксидомодификаторов за счет увеличения степени диссоциации последовательно увеличивается количество ионов-носителей тока и заметно снижается энергия активации электропроводности.

Эта пороговая концентрация полярных с.х.е., при которой они сливаются в сплошную под решетку во всем объеме стекла, в результате чего появляется сквозная ионная проводимость, характеризуется функцией “степень блокирования” γ , которая характеризуется отношением концентрации неполярных и полярных с.х.е. [17, 18]:

$$\gamma = \frac{[\text{неполярные с.х.е.}]}{[\text{полярные с.х.е.}]}$$

В [17, 18] показано, что для щелочных боратных и силикатных стекол блокада миграции нарушается при концентрации щелочных ионов (и, соответственно, полярных с.х.е.) вблизи $[\text{M}^+] \approx 8 \times 10^{-3}$ моль/см³; степень блокирования при этом $\gamma \approx 6$. При более высоких концентрациях мигрирующих катионов электропроводность стекол последовательно повышается (при соответствующем снижении энергии активации электропроводности). Если же концентрация щелочных ионов $[\text{M}^+] < 8 \times 10^{-3}$ моль/см³ (а $\gamma > 6$), полярные с.х.е. изолированы неполярными, и миграция щелочных катионов затруднена, проводимость этих стекол мала, а энергия активации — велика.

Последующие исследования показали, что концентрация ионов-носителей тока (причем, не только катионов, но и анионов) $[\text{M}^+] \approx 8 \times 10^{-3}$ моль/см³ (и $\gamma \approx 6$) является достаточно универсальной величиной, при которой происходит нарушение блокады миграции для достаточно широкого ряда самых различных стекол (см., например, [17, 18, 25, 26]).

Кроме этого, дальнейшее развитие модели микронеоднородного строения стекла привело к тому, что наряду с полярными и неполярными с.х.е. появился еще один тип с.х.е. — полярные, но не иногенные (например, $\text{Pb}^{2+} [\text{PbO}_{3/2}\text{F}]^{2-}$, $\text{Pb}^{2+} [(\text{PbOCl}_2)^{2-}]$, $\text{Ti}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}$ и др.). В их составе присутствует заметная полярная составляющая, но эти с.х.е. с образованием мигрирующих ионов не диссоциируют и, по сути, ведут себя как с.х.е. неполярные, что следует учитывать при расчетах степени блокирования γ [25, 26].

В связи с изложенным выше, можно утверждать, что модель микронеоднородного строения стекла изначально отсекает некоторые неверные исходные положения, которые иногда без достаточных оснований используют различные авторы при, например, анализе зависимостей электропроводности от концентрации для стекол различных систем (в частности, во многих работах постулируется, что в оксидных стеклах единственными носителями заряда являются щелочные катионы, механизм их миграции постоянен и не зависит от их концентрации, состав и строение с.х.е. с концентрацией не меняется и т. д.). На деле же оказывается, что во многих случаях это не так.

Известно, что при эквивалентном замещении в составе стекол с суммарным содержанием подвижных катионов свыше $\sim 8 \times 10^{-3}$ моль/см³ одного подвижного катиона другим происходит заметное нелинейное изменение миграционных параметров (удельной электропроводности, коэффициентов диффузии, энергии активации электропроводности и диффузии, диэлектрической проницаемости и т. д.). Это явление называют эффектом двух щелочей, или полищелочным эффектом.

На сегодняшний день существует достаточно много самых различных объяснений этого явления, но на наш взгляд наиболее “химическим” является объяснение в рамках модели микронеоднородного строения стекла [17, 18, 25, 29].

В рамках используемой модели структуру стекла, содержащего два различных потенциально подвижных катиона, как и в случае монометаллических стекол, можно описать при помощи неполярных и полярных с.х.е., но в этом случае полярные с.х.е. должны различаться по типу катиона в их составе. Возможность сквозной ионной проводимости полищелочных стекол также должна появляться при концентрациях ионов-носителей тока (или полярных с.х.е.) $[\text{M}^+] \geq 8 \times 10^{-3}$ моль/см³ (и $\gamma < 6$); в этом интервале концентраций поляр-

ные с.х.е. сливаются друг с другом и образуют непрерывную подрешетку по всему объему стекла. Но в случае полищелочных стекол картина несколько усложняется, так как движение щелочного катиона одного типа в среде полярных с.х.е. с участием другого катиона должно быть затруднено (т. е., катион первого типа должен мигрировать преимущественно по вакансиям катиона первого типа, а второй катион — также преимущественно по вакансиям, которые оставил катион второго типа) [17, 18].

В этом случае удельная электропроводность биметаллического стекла ($\sigma_{\Sigma \text{M}^{'+} \text{M}^{''+}}$), далее σ_{Σ} аддитивно складывается из величин проводимостей монометаллических стекол ($\sigma_{\text{M}^{'+}}$ и $\sigma_{\text{M}^{''+}}$) с объемной концентрацией соответствующих щелочных ионов, равной их объемной концентрации в сложном полищелочном стекле:

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma_{\text{M}^{'+}} + \sigma_{\text{M}^{''+}}. \quad (1)$$

Такое слияние парциальных удельных электропроводностей двух монометаллических стекол в сложном биметаллическом стекле приводит к появлению полищелочного эффекта. В этом случае мигрирующие ионы переносят ток практически независимо друг от друга, и степень влияния одного щелочного иона на подвижность другого незначительна.

Согласно литературным данным [17], эта схема удовлетворительно работает в случае малощелочных биметаллических боратных, боросиликатных и силикатных стекол.

Согласно [17], удельная электропроводность стекла с двумя потенциально мигрирующими щелочными катионами M' и M'' (σ_{Σ}) выражается следующим уравнением:

$$\sigma_{\Sigma} = [\text{M}']F(\mu\alpha)'_3 + [\text{M}'']F(\mu\alpha)''_3, \quad (2)$$

где $[\text{M}']$ и $[\text{M}'']$ — объемная концентрация щелочных катионов (моль/см³), $(\mu\alpha)'_3$ и $(\mu\alpha)''_3$ — произведение абсолютной подвижности соответствующего катиона на его степень диссоциации, что определяется экспериментально.

Объемную концентрацию любого иона (например, щелочного) в стеклах можно рассчитать через плотность стекла по следующей простой

формуле: $[\text{M}^+] = \frac{2md}{100M}$ (моль/см³), где m — массовая концентрация соответствующего щелочного оксида (мас. % M_2O), d — плотность стекла (г/см³), M — молярная масса соответствующего оксида, M_2O , (г/моль).

Величины $(\mu\alpha)'_3$ и $(\mu\alpha)''_3$ можно определить через экспоненту:

$$\begin{cases} (\mu\alpha)'_3 = (\mu_0)'_3 \exp\left(-\frac{\Delta E'_\sigma}{2RT}\right) \\ (\mu\alpha)''_3 = (\mu_0)''_3 \exp\left(-\frac{\Delta E''_\sigma}{2RT}\right) \end{cases} \quad (3)$$

В выражении (3) экспериментально определенные предэкспоненты $(\mu_0)'_3$ и $(\mu_0)''_3$ те же, что и для монометаллических составов с той же концентрацией каждого щелочного катиона, что и в смешанном стекле; а каждая из величин энергии активации электропроводности ($\Delta E'_\sigma$ и $\Delta E''_\sigma$) представляет из себя сумму двух слагаемых — относительно высокой энергии диссоциации полярной с.х.е. с выходом катиона в междоузлие (после чего остается вакансия) и удвоенной относительно невысокой энергии активации ионного смещения в соседнюю вакансию [17].

Сравнение полученных экспериментально значений предэкспоненциальных множителей с их теоретическими значениями может свидетельствовать как о наличии, так и о величине стерических затруднений, возникающих в процессе ионной миграции. В [17] показано, что при $\gamma < 6$ экспериментально определенный фактор подвижности $(\mu_0)_3$ (в случае боратных и боросиликатных стекол) слабо зависит от состава стекла и приближается к теоретически рассчитанному значению $(\mu_0)_T = 5.6 \times 10^{-2} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

В большинстве исследованных с нашим участием случаев биметаллических фосфатных, алюмофосфатных, боратных и некоторых халькогенидных стекол обнаружено, что и для них в первом

приближении величины единичного смещения если и не сохраняются, то очень близки, из чего следует, что $(\mu_0)'_3 = (\mu_0)''_3 = (\mu_0)_3$ для монометаллического стекла, а $(\mu_0)_T$ и μ_0 практически не меняются с изменением состава стекла [25].

Кроме этого, в [17] постулируется, что вакансия от более крупного катиона доступна для более мелких катионов; а вот крупному катиону занять вакансию от более мелкого катиона труднее (впоследствии этому найден целый ряд подтверждений, см., например [15], раздел 3.10). Тем не менее, это не означает существование полной блокады малых вакансий крупными катионами.

Из-за термического движения крупных вакансий, при избыточном содержании полярных с.х.е. с катионом большого радиуса, эти катионы в процессе движения по направлению электрического поля способны обходить малые по диаметру вакансии, что в целом не оказывает влияния на процесс миграции в целом. В случае же избытка полярных с.х.е. с катионами малого радиуса, миграция этих катионов по вакансиям от больших катионов даже не потребует каких-то обходных маневров. Иногда это справедливо и для составов с соизмеримым содержанием с.х.е. с катионами большого и малого радиусов, но иногда это не так.

Если обозначить сумму молярных концентраций катионов первого и второго сорта за $[M]^*$ ($[M]^* = [M'] + [M'']$) и ввести обозначения $\beta' = \frac{[M']}{[M]^*}$ и $\beta'' = \frac{[M'']}{[M]^*}$, то уравнение (2) можно переписать в следующем виде:

$$\sigma_\Sigma = [M]^* F \mu_{0\text{эксп}} \left[\beta' \exp\left(-\frac{E'_\sigma}{2RT}\right) + \beta'' \exp\left(-\frac{E''_\sigma}{2RT}\right) \right]. \quad (4)$$

Полагая, что при $\beta' > \beta''$ по величине $\Delta E'_\sigma < \Delta E''_\sigma$ (а при $\beta' < \beta''$ $\Delta E'_\sigma > \Delta E''_\sigma$), получается, что одно слагаемое в скобке (при данных β' и β'') при всех температурах обязательно больше другого. В случае, когда $\beta' > \beta''$ и соответственно $\Delta E'_\sigma < \Delta E''_\sigma$, можно получить уравнение (5):

$$\frac{\sigma}{[M]^*} = F \mu_{0\text{эксп}} \beta' \exp\left(-\frac{E'_\sigma}{2RT}\right) \times \left[1 + \frac{\beta''}{\beta'} \exp\left(-\frac{E''_\sigma - E'_\sigma}{2RT}\right) \right], \quad (5)$$

где $\sigma/[M]^*$ — молярная электропроводность биметаллического стекла.

С учетом сквозной миграции катионов в среде ассоциированных полярных с.х.е. без заметных стерических затруднений, молярную электропроводность бинарных стекол можно выразить в следующем виде:

$$\lg \frac{\sigma}{[M]^*} = \lg F \mu_{0*3} + \lg \beta_{0*} - \frac{\Delta E_\sigma^*}{4.6 RT}, \quad (6)$$

где $\Delta E_\sigma^* \times 4.19$ (кДж/моль), а верхний индекс (*) фиксирует, что (а) эти параметры отнесены

к катиону с большей концентрацией ($\beta_{0*} > 0.5$) и (б) μ_{0*3} и ΔE_{σ}^* в бинарных стеклах такие же, как в монометаллических.

Представляется весьма целесообразным анализировать различного рода суммарные стерические затруднения при сквозной ионной миграции посредством анализа теоретически рассчитанной и полученной экспериментально характеристики, а именно — “модуля электропроводности” ($m\sigma_i^*$):

$$m\sigma_i^T = \lg \left[\frac{\sigma_0^T}{M^+} \right] (\lg F \mu_{0T})$$

$$\text{и } m\sigma_i^3 = \lg \left[\frac{\sigma_0^3}{M^+} \right] (\lg F \mu_{03}) \text{ соответственно. При}$$

этом теоретический модуль электропроводности следует рассматривать в качестве своеобразного эталона; при совпадении (или близости) экспериментального модуля электропроводности к теоретическому, можно считать, что стерические затруднения при ионной миграции в данном стекле малы; соответственно, чем больше разница между ними — тем больше стерических затруднений.

Анализ литературных данных по электрическим свойствам биметаллических боратных и силикатных стекол свидетельствует в пользу того, что значения энергии активации электропроводности для них превышает аналогичную величину для стекол простых; значения модуля электропроводности для них также завышены [17].

Там же сопряженный рост этих параметров при переходе от моно- к биметаллическим стеклам объясняется частичным диспергированием полярных с.х.е., которое происходит из-за возрастания диэлектрической проницаемости среды при увеличении концентрации вновь вводимых, инородных полярных с.х.е. Это приводит к уменьшению энергии взаимодействия однородных полярных с.х.е. и усилению энергии взаимодействия с окружающей средой из неполярных с.х.е., что связано с уменьшением локальной концентрации полярных с.х.е. с их “дипольными” концами и в свою очередь приводит к уменьшению первичной сольватации. В итоге щелочные ионы в полярных с.х.е. сложных стекол закреплены прочнее, чем в аналогичных с.х.е. из структуры простых стекол, а это в конечном итоге сказывается на увеличении энергии активации электропроводности из-за увеличения энергетического вклада, связанного с диссоциацией биметаллических полярных с.х.е.

Появление новых биметаллических полярных с.х.е. и увеличение их концентрации в среде, об-

разованной неполярными с.х.е. исходных стекол, должно приводить к заметному росту количества статистически возможных мест для размещения диссоциированных катионов, что, в свою очередь, должно сопровождаться ростом энтропийного предэкспоненциального множителя.

Кроме этого, селективная ассоциация полярных с.х.е. также явление статистическое, подразумевающее частичные взаимодействия между средой из полярных с.х.е. с катионами M'^+ и средой из аналогичных с.х.е., но с катионом M''^+ . Ясно, что это приводит к образованию смешанных биметаллических полярных с.х.е., содержащих катионы M'^+ и M''^+ , а возможная диссоциация двух этих катионов в среду таких смешанных группировок также должна сопровождаться ростом энтропийного фактора.

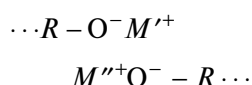
В [17] приводятся подобные рассуждения, но точного определения изменения энтропийного фактора для биметаллических боратных и силикатных стекол по отношению к стеклам простым в этих работах нет. Тем не менее, отмечено, что разброс экспериментально полученных предэкспонент достаточно мал и для различных составов лежит в интервале 1.0 — 1.5, т. е. если и выходит за пределы погрешности экспериментов, то незначительно.

Ранее мы подробно занимались изучением проявлений и описания полищелочного эффекта с использованием данных различных авторов, и нельзя сказать, что все они удовлетворительно укладываются в какую-то общую концепцию [26]. Объяснений тому очень и очень много, начиная с использования различных методик получения стекол, различных по квалификации исходных компонентов, применения различных инструментальных методов исследования и заканчивая, например, присутствием различного количества в стеклах структурно-связанной воды, от которой удастся избавиться иногда лишь частично, а это может оказать заметное влияние и на их электрические свойства (см., например [27]).

Тем не менее, некоторые общие закономерности, выявленные при исследовании собственных стеклообразных композиций, полученных из одних и тех же исходных реагентов, по одинаковым методикам и с использованием одних и тех же инструментальных методов, можно предложить вашему вниманию.

Анализ некоторых литературных и собственных данных говорит о том, что во многих случаях экспериментально полученная “глубина” полищелочного эффекта больше, чем рассчитанная по уравнениям (1) и (2).

Вероятно, это можно объяснить тем, что в этих случаях в объеме полищелочного стекла образуются смешанные биметаллические структурные фрагменты вида



связанные между собой путем диполь-дипольных взаимодействий, так же, как и связываются между собой полярные с.х.е., содержащие катионы одного сорта.

Как и с.х.е. с катионом одного сорта, смешанные биметаллические с.х.е. в стекле играют двоякую роль: они за счет диполь-дипольных взаимодействий связывают между собой разорванные введением оксидов-модификаторов полимерные цепи сетки исходного стекла, и они же являются как ионогенными с.х.е., так и средой, благоприятствующей диссоциации и последующей миграции ионов-носителей тока.

Как указывалось выше, подобная ассоциация полярных с.х.е. с различными щелочными катионами, их диссоциация и все последующие процессы — статистическое явление, приводящее к росту энтропийного фактора, которое следует учитывать.

В этой связи для составов с высоким содержанием смешанных с.х.е. в [28, 29] предлагается уравнение (7), в котором посредством энтропийного фактора учтено описанное выше статистическое

распределение катионов по полярным биметаллическим с.х.е. и все связанные с этим факторы:

$$\sigma_{\Sigma} = (\sigma_{M'} + \sigma_{M''}) \exp\left(-\frac{\Delta S'}{2R}\right). \quad (7)$$

В этом уравнении энтропийный фактор $\Delta S' = 4.6 R (m\sigma_i^3 - m\sigma_i^T) = 4.6 \Delta m\sigma_i$ определяется возросшим числом статистически возможных состояний при переходе от моно- к биметаллическим стеклам. При этом доля смешанных биметаллических с.х.е. (а также и $\Delta S'$) увеличивается с ростом концентрации щелочных оксидов. В результате это приводит к некоторому уменьшению проводимости из-за дополнительных затруднений: относительно пониженной степени диссоциации смешанных с.х.е., наличия дополнительных пространственных затруднений при миграции катионов разного размера, а также совместной миграции двух разных катионов, но с вынужденными подвижностями. Вынужденные подвижности катионов M'^+ и M''^+ после установившегося со временем стационарного ионного тока обусловлены тем, что отрицательно заряженные вакансии от более подвижных катионов движение этих катионов несколько тормозят, но ускоряют движение более медленных катионов.

В этой связи суммарная электрическая проводимость полищелочного стекла должна определяться соотношением объемных концентраций смешанных биметаллических с.х.е. и монометаллических

Таблица 1. Удельная электропроводность (σ), энергия активации электропроводности (E_{σ}) и относительные подвижности щелочных катионов (λ) для стекол систем $(33.3 - x) \text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ и $(33.3 - x) \text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ (согласно [29])

Концентрация, мол. %		β_{Me}	$-\lg \sigma$, Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ (при 300°C)	E_{σ} , эВ	$t_{\text{Me}+}$	$-\lg \lambda$, Ом $^{-1}$ см 2 моль $^{-1}$ (при 300°C)	
(33.3 – x) Li $_2$ O · xNa $_2$ O · 66.7SiO $_2$							
Li $_2$ O	Na $_2$ O	β_{Na}			$t_{\text{Li}+}$	Li $^{+}$	Na $^{+}$
33.3	0	0	3.9	1.24	1.00	5.35	0
29.3	4.0	0.12	4.2	1.66	0.98	5.7	7.4
25.3	8.0	0.24	4.8	1.86	0.93	6.3	7.4
21.3	12.0	0.36	5.3	1.94	0.79	6.8	7.3
16.6	16.7	0.50	5.3	2.02	0.48	7.1	7.1
10.3	23.0	0.69	4.8	1.92	0.11	7.15	6.25
0	33.3	1.00	3.5	1.22	0	0	4.95
(33.3 – x) K $_2$ O · xNa $_2$ O · 66.7SiO $_2$							
K $_2$ O	Na $_2$ O	β_{Na}			$t_{\text{Na}+}$	K $^{+}$	Na $^{+}$
33.3	0	0	3.6	1.32	0	5.0	0
25.3	8.0	0.24	5.05	1.96	0.07	6.1	7.55
16.7	16.6	0.50	5.4	2.18	0.53	7.15	7.1
8.0	25.3	0.76	4.6	1.88	0.92	7.1	6.05
0	33.3	1.00	3.5	1.22	1.00	0	4.95

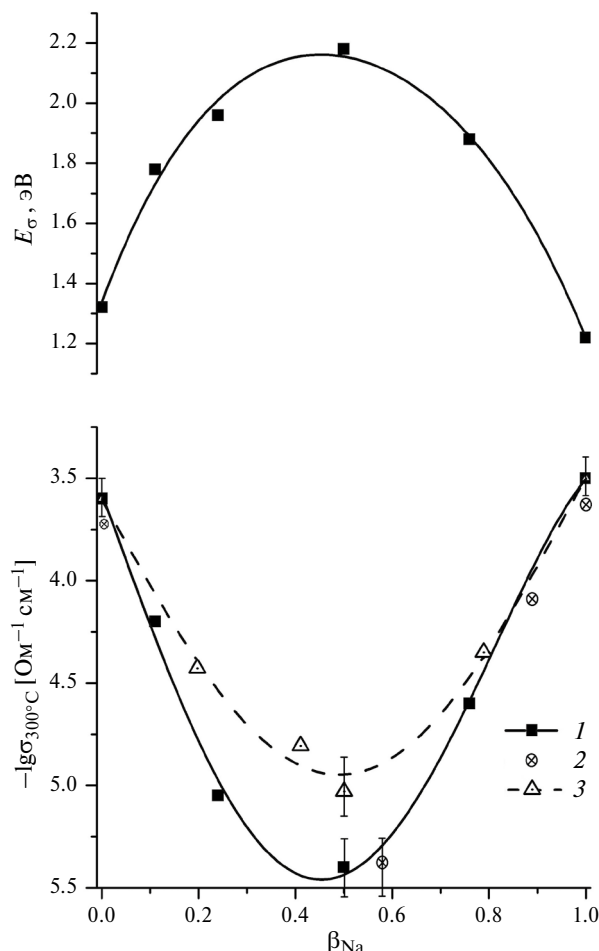


Рис. 1. Изменение удельной электропроводности (σ , при 300°C) и энергии активации электропроводности (E_σ) при эквивалентном замещении калия на натрий в стеклах системы $(33.3 - x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$. 1 – экспериментальные данные [29], 2 – данные настоящей работы, 3 – расчет по формуле (7) по собственным данным для соответствующих монометаллических составов.

с.х.е., а избыточная концентрация последних и будет играть основную роль. Т.е. электропроводность смешанного стекла определяется потоком катионов того типа, концентрация которого превалирует в стекле, а часть этих же катионов, закрепленная в смешанных с.х.е. из процессов практически исключается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера можно привести данные [29] и данные настоящей работы для щелочных биметаллических силикатных стекол составов $(33.3 - x)\text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ и $(33.3 - x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ (табл. 1, рис. 1–4).

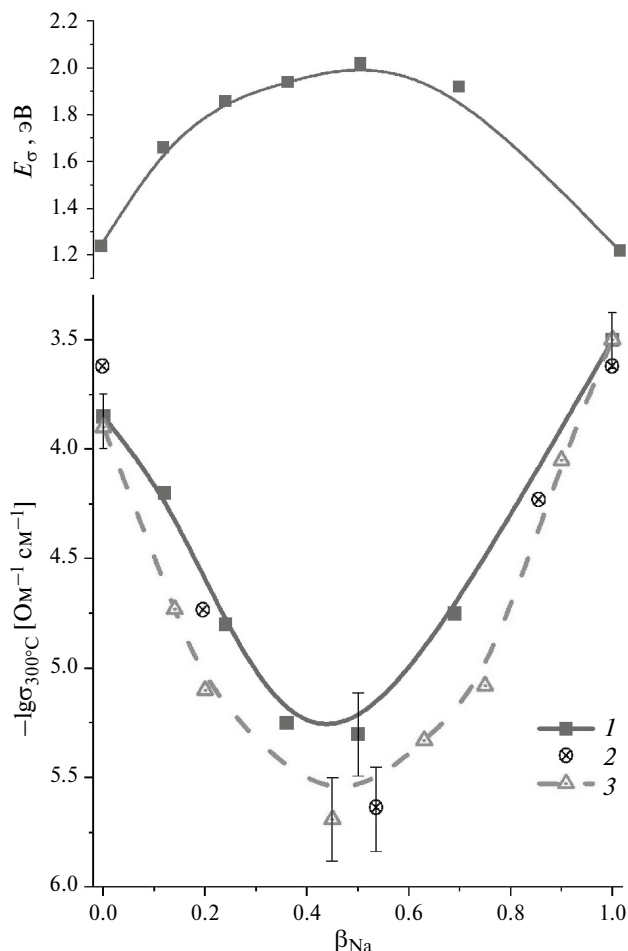


Рис. 2. Изменение удельной электропроводности (σ , при 300°C) и энергии активации электропроводности (E_σ) при эквивалентном замещении лития на натрий в стеклах системы $(33.3 - x)\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$. 1 – экспериментальные данные [29], 2 – данные настоящей работы, 3 – расчет по формуле (7) по собственным и справочным [30] данным для соответствующих монометаллических составов.

Проводимость стекол всех этих составов обусловлена совместной миграцией исключительно щелочных катионов, на что указывают значения их чисел переноса, полученных прямым методом – методом Тубандта [29]. Параметр β определяется следующим отношением:

$$\beta = \frac{[M'^+]}{[M'^+] + [M''^+]}; \quad [M'^+] \text{ и } M''^+ \text{ (моль/см}^3\text{) –}$$

объемная концентрация щелочных катионов первого и второго вида. Относительная подвижность щелочных катионов (λ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$) рассчитывается через удельную электропроводность (σ) по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{1000\sigma}{[M^+]}$$

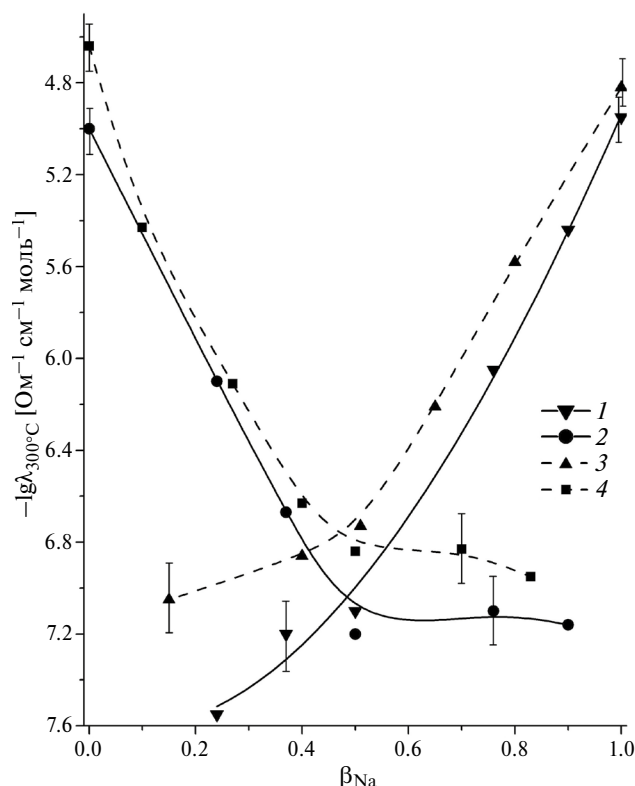


Рис. 3. Относительная подвижность щелочных катионов (λ , при 300°C) как функция от состава для стекол системы $(33.3 - x) \text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$. 1 – подвижность катиона Na^+ [29], 3 – подвижность катиона Na^+ (расчет) по нашим данным для чисто натриевого стекла, 2 – подвижность катиона K^+ [29], 4 – подвижность катиона K^+ (расчет) по нашим данным для чисто калиевого стекла.

В [29] показано, что в этих системах подвижность щелочных катионов плавно уменьшается до значения $\beta \approx 0.5$, после чего появляется тенденция к их стабилизации. Данные настоящей работы это полностью подтверждают.

Сама же экстремальная зависимость $\lg \sigma = f(\beta_M)$ удовлетворительно описывается при помощи уравнения (7), применяемо для составов обогащенными щелочными оксидами (рис. 1 и 2). Для получения расчетных кривых использованы собственные данные и наиболее близкие к ним экспериментальные данные из [30]; в табл. 1 мы их не приводим.

Следует отметить, что для всех этих стекол полученные в [29] значения предэкспонента ($\lg \sigma_0$) лежат в пределах от 1.6 до 4.2, что близко к теоретическим значениям, т. е. щелочные катионы в этих стеклах даже при совместной миграции не испытывают серьезных стерических затруднений.

Как указывалось выше, выражения (1) и (7), предложенные в [17], применяются для стекол с чисто электролитическим типом проводимости. Тем не менее этот подход вполне применим

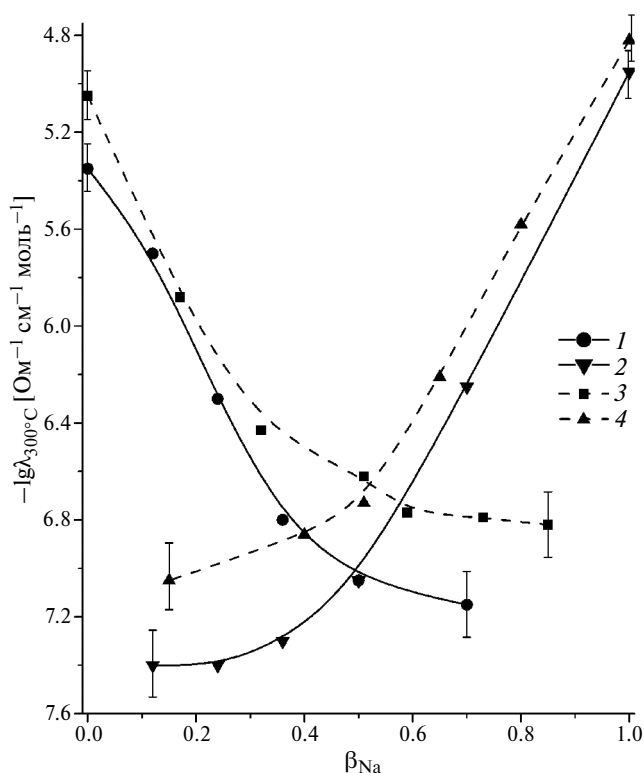


Рис. 4. Относительная подвижность щелочных катионов (λ , при 300°C) как функция от состава для стекол системы $(33.3 - x) \text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$. 1 – подвижность иона Li^+ [29], 3 – подвижность иона Li^+ (расчет) по нашим данным для чисто литиевого стекла, 2 – подвижность иона Na^+ [29], 4 – подвижность иона Na^+ (расчет) по данным для чисто натриевого стекла.

и для стекол, обладающих смешенной ионно-электронным типом проводимости.

В литературе имеются сведения о том, что в некоторых серебросодержащих халькогенидных стеклах существует ионная составляющая проводимости, величина которой определяется как типом халькогена (сера или селен) в их составе, так концентрацией серебра (см., например, [13, 14, 25]). В [25, 31] подробно описан эксперимент по определению чисел переноса по методике Тубандта, и представлены значения чисел переноса ионов Ag^+ в стеклах систем $\text{Ag}-\text{As}-\text{S}$ и $\text{Ag}-\text{As}-\text{Se}$. Показано, что в зависимости от концентрации серебра, в стеклах системы $\text{Ag}-\text{As}-\text{Se}$ значения истинных чисел переноса иона Ag^+ лежат в пределах от 0.3 до 0.88, т. е. в этой системе нет составов с чисто ионной проводимостью, все они смешанные ионно-электронные проводники. Миграция других одновалентных ионов (меди или таллия) не обнаружена.

Однако эквивалентное замещение серебра в этих стеклах, например, на медь, сопровождается нелинейным изменением параметров

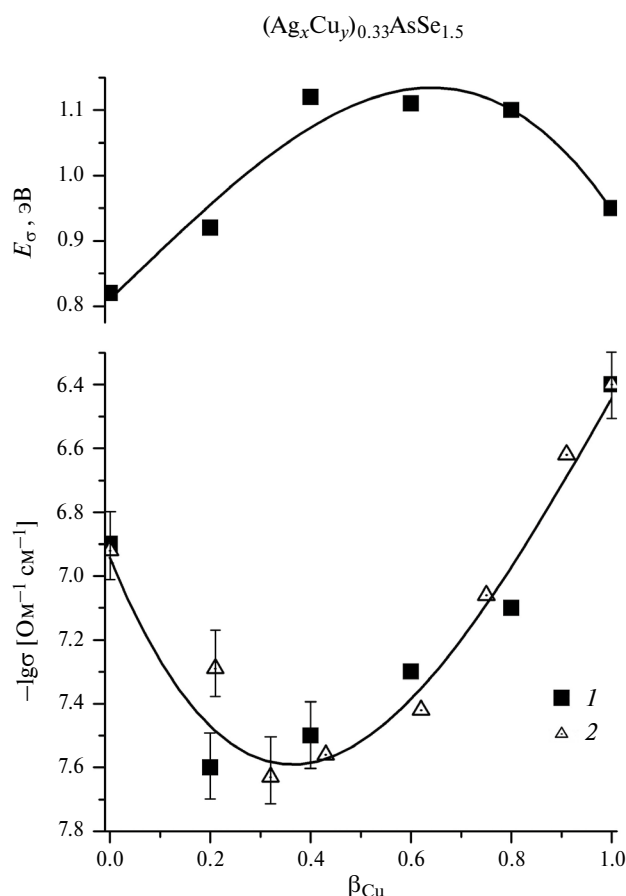


Рис. 5. Изменение удельной электропроводности (σ , при 20°C) и энергии активации электропроводности (E_σ) при эквивалентном замещении серебра на медь в стеклах системы $(\text{Ag-Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$.

$$\beta_{\text{Cu}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+] + [\text{Cu}^{2+}]}. \quad 1 - \text{эксперимент, 2 - рас-}$$

чет по формуле (1) с использованием данных [25] для стекол разрезов $\text{Ag-AsSe}_{1.5}$ и $\text{Cu-AsSe}_{1.5}$.

электропроводности, внешне напоминающее проявление полищелочного эффекта, только менее ярко выраженного по сравнению с оксидными системами с соизмеримой концентрацией одновалентных катионов (рис. 5, 6).

При этом в стеклах систем $\text{Cu-AsSe}_{1.5}$ участия ионов меди в переносе электрического тока не обнаружено, все составы в этих системах обладают чисто электронной проводимостью.

Электрические свойства стекол разрезов $(\text{Ag-Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ и $(\text{Ag-Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$, полученные в рамках настоящей работы, представлены в табл. 2 и на рис. 5 и 6. Следует отметить очень хорошее соответствие данных настоящей работы и данных, полученных нами ранее и представленных в [25], что объясняется не только высоким качеством исходных компонентов, но и синтезом

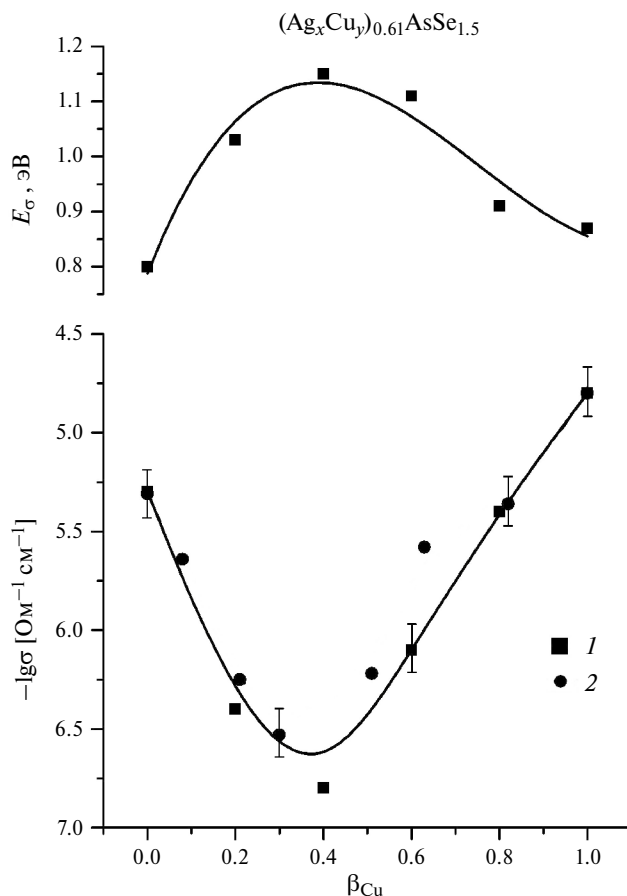


Рис. 6. Изменение удельной электропроводности (σ , при 20°C) и энергии активации электропроводности (E_σ) при эквивалентном замещении серебра на медь в стеклах системы $(\text{Ag-Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$. 1 – эксперимент, 2 – расчет по формуле (1).

в вакуумированных кварцевых ампулах, исключающих потерю легколетучего селена.

По аналогии с различными полярными и неполярными с.х.е., описанными и проанализированными в [17] для оксидных стекол, свойства стекол этих разрезов, согласно [13, 14], наряду с присутствием неполярных с.х.е. вида $\text{AsSe}_{3/2}(\text{As}_2\text{Se}_3)$, $\text{AsSe}(\text{AsSe}_{2/2})$ и $\text{AsAs}_{3/3}$, обусловлены накоплением и взаимодействием между собой серебросодержащих фрагментов $\text{Ag}^+\text{Se}^-\text{AsSe}_{2/2}(\text{AgAsSe}_2)$. Из всех этих с.х.е. только серебросодержащие являются ионогенными и в конечном итоге обеспечивают как появление, так и значительное увеличение ионной составляющей проводимости в стеклах разреза $\text{Ag-AsSe}_{1.5}$.

Из рис. 5 и 6 следует, что замещение серебра на медь сопровождается нелинейным изменением электропроводности (соответственно энергии активации электропроводности), причем величина отклонения этих свойств от аддитивной зависимости коррелирует с ростом концентрации металлов.

Таблица 2. Электрические свойства стекол разрезов $(\text{Ag-Cu})_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$ и $(\text{Ag-Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$

$(\text{Ag}_x\text{Cu}_y)_{0.33}\text{AsSe}_{1.5}$		Ме. ат. %		β_{Cu}	$-\lg\sigma$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при 20°C)	E_{σ} , эВ	β'_{Cu}^*	$-\lg\sigma'$, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (при 20°C)
x	y	Ag	Cu					
—	0.33	0	11.8	1.0	6.4	0.95	1.0	6.4
0.07	0.27	2.35	9.41	0.8	7.1	1.10	0.91	6.62
0.13	0.20	4.7	7.1	0.6	7.3	1.11	0.75	7.06
0.20	0.13	7.1	4.7	0.4	7.5	1.12	0.62	7.42
0.27	0.07	9.41	2.35	0.2	7.6	0.92	0.43	7.56
0.33	0	11.8	0	0	6.9	0.82	0.32	7.63
—	—	—	—	—	—	—	0.21	7.29
—	—	—	—	—	—	—	0	6.92
$(\text{Ag}_x\text{Cu}_y)_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$								
—	0.61	0	19.6	1.0	4.8	0.87	1.0	4.8
0.12	0.49	3.9	15.7	0.8	5.4	0.91	0.82	5.36
0.24	0.37	7.9	11.8	0.6	6.1	1.11	0.63	5.58
0.37	0.24	11.8	7.9	0.4	6.8	1.15	0.51	6.22
0.49	0.12	15.7	3.9	0.2	6.4	1.03	0.30	6.53
0.61	—	19.6	0	0	5.3	0.80	0.21	6.25
—	—	—	—	—	—	—	0.08	5.64
—	—	—	—	—	—	—	0	5.31

При этом замещении меняется не только величина проводимости, но и ее тип: преимущественно ионная проводимость у чисто серебряносодержащих составов постепенно заменяется чисто электронной у стекол, содержащих медь. Значения истинных чисел переноса ионов Ag^+ (определенных по методу Тубандта) снижаются от значения $t_{\text{Ag}^+} = 0.88$ (для состава с содержанием ~20 мол. % серебра) до $t_{\text{Ag}^+} = 0.5$ (для состава с содержанием ~5 мол. % Ag) [25].

На рис. 5 и 6 представлены аддитивные зависимости, рассчитанные по формуле (1) с использованием свежих данных по разрезу $\text{Ag-AsSe}_{1.5}$ и полученных нами ранее данных по разрезу $\text{Cu-AsSe}_{1.5}$ ($\lg\sigma'$) [25].

Видно, что кривые на рис. 5 и 6, полученные экспериментальным и расчетным путями, практически совпадают.

Таким образом, подход, основанный на дифференциации различных структурных фрагментов в объеме биметаллических стекол и аддитивная зависимость, рассчитанная по формуле (1) с учетом этого подхода, вполне приемлема для стекол, обладающих не чисто ионной, но смешанной ионно-электронной проводимостью.

В итоге, основываясь на собственных данных по самым различным биметаллическим стеклообразным системам, во многих случаях с высокой достоверностью выбрать из предложенных в [17] двух аддитивных схем (выражения 1 и 7), описывающих проявление полищелочного эффекта, крайне сложно. Непросто также опираться и на литературные данные, т. к. замещение одного щелочного иона другим в идеальном случае требует сохранения объемной концентрации ионов носителей тока (в моль/см³), что равносильно соблюдению условия для, например, силикатных стекол

$$\text{кол } \frac{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+]}{[\text{Si}]} = \text{const.}$$

Как правило, такого

рода данные в литературе не приводятся. Постоянство же суммы содержания щелочных оксидов в стекле (в мол. %) вовсе не означает постоянство содержания щелочных ионов в единичном объеме стекла, т. к. последнее может значительно меняться с изменением объемной концентрации атомов кремния, бора или других стеклообразователей.

Кроме этого, оба аддитивных подхода к описанию полищелочного эффекта не рассматривают влияние термической истории на структуру полученных стекол (как однощелочных, так

и смешанных), а в большинстве случаев также не учитывается влияние возможной миграции протона из состава структурно-связанной воды.

В заключение следует отметить, что модель микронеоднородного строения стекла в целом включает в себя значительную часть гипотез, которые с разных позиций пытаются объяснить, в частности, не только само появление и последующее увеличение ионной проводимости стекол различных классов в связи с изменением состава и последующими структурными изменениями, но и проявление полищелочного эффекта. А именно: изменение структуры однощелочного стекла введением второго щелочного катиона; уплотнение структуры стекла из-за присутствия в нем различных по диаметру катионов; рост стерических затруднений для ионной миграции в полищелочном стекле; появление и прорыв “барьера перколяции”; изменение относительных подвижностей катионов в полищелочном стекле; изменение по величине предэкспоненты и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально подтверждено удовлетворительное описание проявления полищелочного эффекта для двухщелочных силикатных стекол составов $(33.3 - x) \text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ и $(33.3 - x) \text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ в рамках модели микронеоднородного строения стекла при помощи аддитивной схемы (формулы), с использованием данных по электрической проводимости (подвижности) для однощелочных стекол с содержанием щелочных ионов, равным их содержанию в смешанном стекле.

На примере стекол разрезов и $(\text{Ag-Cu})_{0.61}\text{AsSe}_{1.5}$, обладающих смешанной ионно-электронной проводимостью, экспериментально показано, что аналогичная аддитивная схема (формула) пригодна и для описания эффекта, внешне напоминающего полищелочной эффект, но обусловленного как величиной, так и сменой основного типа носителя тока при эквивалентном замещении в объеме стекла одного металла (серебра) на другой (медь).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подсви́ров, О.Ф., Сидоров, А.И., Чураев, Д.В. Особенности формирования оптических волноводов в силикатном стекле при высокой энергии

и дозы электронного облучения. *Журн. техн. физики*. 2014. Т. 84. № 11. С. 96. [Podsvirov, O.F., Sidorov, A.I., and Churaev, D.V., Specific features of the formation of optical waveguides in silicate glass at high energy and dose of electron irradiation, *Technical Physics*, 2014, vol. 59, p. 1674.]

2. Nolte, S., Will, M., Burghoff, J., and Tuennermann, A., Femtosecond waveguide writing: a new avenue to three-dimensional integrated optics, *Appl. Phys. A.*, 2003, vol. 77, p. 109.
3. Dubov, M., Mezentshev, V., Manshina, A.A., Povolotskiy, A.V., Petrov, Y.I., and Sokolov, I.A., Waveguide fabrication in lithium-niobo-phosphate glasses by high repetition rate femtosecond laser: route to non-equilibrium material's states, *Optical mater. express*, 2014, vol. 4, no. 6, p. 1197.
4. Fernandez, T., Sakakura, M., Eaton, S., Sotillo, B., Siegel, J., Solis, J., and Miura, K., Bespoke photonic devices using ultrafast laser driven ion migration in glasses, *Progress in Mater. Sci.*, 2018, vol. 94, p. 68–113.
5. Игнатьев, А.И., Нашекин, А.В., Неведомский, В.М., Подсви́ров, О.А., Сидоров, А.И., Соловьев, А.П., Усов, О.А. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении. *Журн. техн. физики*. 2011. Т. 81. № 5. С. 75. [Ignatiev, A.I., Nashchekin, A.V., Nevedomsky, V.M., Podsvirov, O.A., Sidorov, A.I., Soloviev, A.P., and Usov, O.A., Formation of silver nanoparticles in photothermorefractive glasses during electron irradiation, *Technical Physics*, 2011, vol. 56, p. 662.]
6. Gedeon, O., Zemek, J., and Jurek, K., Changes in alkali-silicate glasses induced with electron irradiation, *J. Non-Cryst. Sol.*, 2008, vol. 354. no. 12–13, p.1169.
7. Markov, V.A., Manshina, A.A., Povolotskiy, A.V., Sokolov, I.A., Vasileva, A.A., and Olshin P.K., Structure of Lithium Niobium Containing Phosphate Glass Used to Create Optical Phase Elements under the Influence of Femtosecond Laser Radiation, *Glass Phys. and Chem.*, 2015, vol. 41, no. 6, p. 572.
8. Маньшина, А.А., Поволоцкий, А.В., Курушкин, М.В., Соколов, И.А. Формирование оптических фазовых структур в объеме фосфатных стекол за счет термической диффузии, вызванной воздействием фемтосекундного лазерного излучения. *Оптический журн.* 2015. Т. 82. № 2. С. 72. [Manshina, A.A., Povolotskiy, A.V., Kurushkin, M.V., and Sokolov, I.A., The formation of optical phase structures in the volume of phosphate glasses by means of thermal diffusion caused by the action of femtosecond laser radiation, *J. Optical Technol.*, 2015, vol. 82, no. 2, p. 120.]
9. Markov, V.A., Kurushkin, M.V., Povolotskiy, A.V., and Sokolov, I.A., Electrodiffusion of alkali ions in alkali niobophosphate glasses and glass-forming melts, *Inter. J. Appl. Glass Sci.*, 2019, vol. 10, no. 1, p. 69.
10. Markov, V.A., Bozhko, M.A., and Kovalenko, E.K., Ionic Seebeck Effect in Alkali Niobophosphate Glasses, *Key Eng. Mater.*, 2019, vol. 822, p. 818.

11. Petrov, A.V., Markov, V.A., and Sokolov, I.A., Electronic Structure and Ionic Transport in Phosphate Glass with Pyrophosphate Structural Elements, *Key Eng. Mater.* 2019, vol. 822, p. 864.
12. Markov, V.A., Kurushkin, M.V. and Sokolov, I.A., Thermodiffusion of alkali ions in alkali niobophosphate glasses, *Inter. J. Appl. Glass Sci.*, 2021, vol. 12, no. 2, p. 222.
13. Борисова, З.У. *Халькогенидные полупроводниковые стекла*. Л.: Наука, 1983. 344 с. [Borisova, Z.U., *Chalcogenide semiconductor glasses* (in Russian), Leningrad: Nauka, 1983. 344 p.]
14. Borisova, Z.U., *Glassy semiconductors*, New York: Springer US, 2013, 505 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0851-6>
15. Свиридов, С.И. *Диффузия в оксидных стеклах и расплавах*, СПб.: BBM, 2022. 309 с. [Sviridov, S.I., *Diffusion in oxide glasses and melts* (in Russian), St. Petersburg: BBM, 2022. 309 p.]
16. Мюллер, Р.Л. Электрические свойства стекол. *Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева*. 1963. Т. 8. № 2. С. 197. [Muller, R.L., Electrical properties of glasses, *Russ. J. of the D.I. Mendeleev All-Union Chemical Society*, 1963, vol. 8, no. 2, p. 197.]
17. Мюллер, Р.Л. *Электропроводность стеклообразных веществ*, Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 252 с. [Muller, R.L., et al., *Electrical conductivity of glassy substances* (in Russian), Leningrad: Leningrad University Press., 1968. 252 p.]
18. Мюллер, Р.Л. и др. *Химия твердого тела*, Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. 280 с. [Muller, R.L. et al., *Solid state Chemistry* (in Russian), Leningrad: Leningrad University Press. 1965. 280 p.]
19. Шульц, М.М., Мазурин, О.В. *Современные представления о строении стекол и их свойствах*, Л.: Наука, 1988. 198 с. [Shultz, M.M. and Mazurin, O.V., *Modern ideas about the structure of glasses and their properties* (in Russian), Leningrad: Nauka, 1988. 198 p.]
20. Шахматкин, Б.А., Шульц, М.М. Термодинамические свойства стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 700–1000°C. *Физика и химия стекла*. 1978. Т. 4. № 3. С. 271. [Shakhmatkin, B.A. and Shultz, M.M., Thermodynamic properties of glass-forming melts of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system in the temperature range 700–1000°C, *Glass Physics and Chemistry*, 1978, vol. 4, no. 3, p. 271.]
21. Шахматкин, Б.А., Шульц, М.М. Термодинамические свойства стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в интервале температур 800–1200°C. *Физика и химия стекла*. 1980. Т. 6. № 2. С. 129. [Shakhmatkin, B.A. and Shultz, M.M., Thermodynamic properties of glass-forming melts of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system in the temperature range 800–1200°C, *Glass Physics and Chemistry*, 1980, vol. 6, no. 2, p. 129.]
22. Vedishcheva, N.M. and Wright, A.C., The thermodynamic origin of compositional nanoheterogeneity in glasses, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2017, vol. 58, no. 4, p. 150.
23. Vedishcheva, N.M. and Polyakova, I.G., Short and intermediate range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 2014, vol. 55, no. 6, p. 225.
24. Бальмаков, М.Д. Структурные единицы Мюллера в методах расчета свойств стекол по их составу. *Физика и химия стекла*. 1980. Т. 6. № 2. С. 136. [Balmakov, M.D., Muller's structural units in methods for calculating the properties of glasses based on their composition, *Glass Physics and Chemistry*, 1980, vol. 6, no. 2, p. 136.]
25. Соколов, И.А. *Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости*. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010, 392 с. [Sokolov, I.A., *Glassy solid electrolytes. Structure and the nature of conductivity* (in Russian), St. Petersburg: Polytechnic University Press, 2010. 392 p.]
26. Pronkin, A.A., Murin, I.V., and Sokolov, I.A., Development of the R.L. Muller Model of the Microheterogeneous Structure of Glass and Its Application for Various Glass Types, *Glass Phys. and Chem.*, 2015, vol. 41, no. 1, p. 35.
27. Нараев, В.Н. Влияние “воды” на физико-химические свойства стекол. *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30. № 5. С. 499. [Naraev, V.N., The Influence of Water on the Glass Properties, *Glass Phys. and Chem.*, 2004, vol. 30, no. 1, p. 367.]
28. Пронкин, А.А. Об аддитивной электропроводности полищелочных силикатных стекол. *Вестн. ЛГУ, сер. Физика, химия*. 1968. № 10. С. 148. [Pronkin, A.A., On the additive electrical conductivity of polyalkaline silicate glasses, *Vestnik Leningrad State University “Physics, chemistry”*, 1968, no. 10, p. 148.]
29. Пронкин, А.А. Числа переноса и подвижность щелочных ионов в двухщелочных стеклах состава $(\text{Me}'_2\text{O}-\text{Me}''_2\text{O})\cdot 2\text{SiO}_2$. *Физика и химия стекла*. 1979. Т. 5. № 5. С. 634. [Pronkin, A.A., Transport numbers and mobility of alkali ions in double-alkali glasses of the composition $(\text{Me}'_2\text{O}-\text{Me}''_2\text{O})\cdot 2\text{SiO}_2$, *Glass Phys. and Chem.*, 1979, vol. 5, no. 5, p. 634.]
30. Мазурин, О.В., Стрельцина, М.В., Швайко-Швайковская, Т.П. *Справочник. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т. 1. Стеклообразный кремний и двухкомпонентные силикатные системы*, Л.: Наука, 1973. 444 с. [Mazurin, O.V., Streltsina, M.V., and Shvayko-Shvaykovskaya, T.P., Handbook. *Properties of glasses and glass-forming melts. Vol. 1. Glassy silicon and two-component silicate systems* (in Russian), Leningrad: Nauka, 1973. 444 p.]
31. Bochagina, E.V., Klinkov, V.A., Markov, V.A., Polyakova, V.V., and Sokolov, I.A., The nature of DC conductivity and structural features of glasses of the Ag – As – Se system as materials for photonics and integral optics, *Mater. Phys. and Mechan.*, 2021, vol. 47, p. 344.