

А. А. Дешковская

О ПРИРОДЕ ДОБАВОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ БЕСЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ

Повышение проводимости диэлектриков в сильных полях, обнаруженное впервые Пулом [1], было подтверждено многочисленными экспериментами и в настоящее время не вызывает сомнений. Тем не менее ни механизм явления, ни природа добавочной проводимости до сих пор не выяснены.

Возможно, это объясняется тем, что каждое вещество по-разному реагирует на воздействие электрического поля, а теории, способной свести под знаменатель все многообразие протекающих при этом процессов, до сего времени не существует.

Большинство работ, посвященных выяснению этого вопроса, основано на том, что при высоких полях появляется электронная проводимость, возрастающая при усилении поля. Поэтому проводимость большинства кристаллических тел можно представить в виде формулы

$$\gamma = \gamma_{\text{ион}} + Ae^{\alpha \sqrt{E}},$$

где $\gamma_{\text{ион}}$ — ионная составляющая проводимости, независимая (или малозависящая) от поля;

$Ae^{\alpha \sqrt{E}}$ — электронная проводимость, возрастающая с увеличением поля (механизм Френкеля).

Что касается стекол [2—4], то в отличие от кристаллических диэлектриков в них наблюдается рост ионной проводимости при усилении поля, хорошо укладывающийся в экспериментальную формулу Пула

$$\gamma = Ae^{\alpha E}.$$

Опыты Ф. Квиттнера [5], Шиллера [6], П. П. Кобеко и И. В. Курчатова [7], проведенные со щелочными стеклами, показали, что в условиях сильных полей, когда проводимость повышена в десятки раз, закон Фарадея выполняется с точ-

ностью 0,1% и, следовательно, добавочная проводимость вызвана теми же носителями, которые переносят ток в слабых полях (ионами).

Что касается бесщелочных стекол, которые вообще не исследовались в сильных полях, то ни наличие добавочной проводимости, ни тем более ее природа, не выяснены.

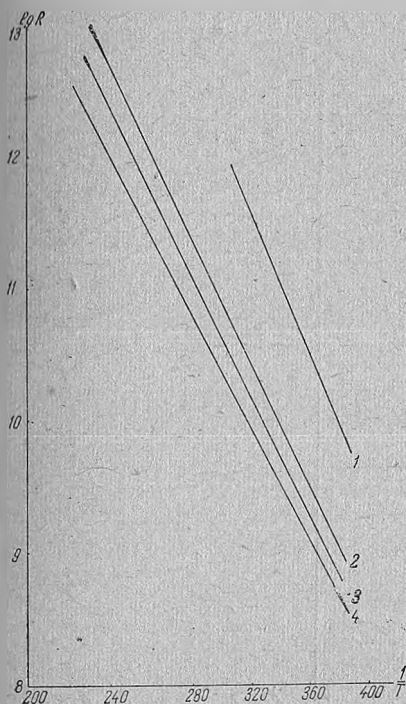


Рис. 1. Зависимость сопротивления от температуры для стекла SiO_2 — V_2O_5 — Al_2O_3 — BaO с BaO 40 мол. % при разных электрических полях:

1 — прямая, полученная в слабых полях; 2 — напряжение 1×10^4 в/см; 3 — напряжение 3×10^4 в/см; 4 — напряжение 6×10^4 в/см.

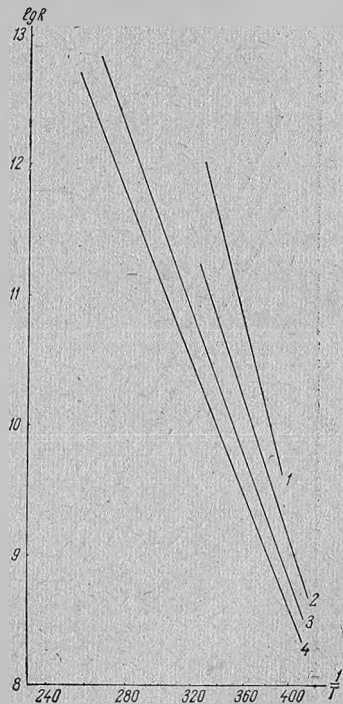


Рис. 2. Зависимость сопротивления от температуры для боратных стекол:

1 — 25% BaO (напряжение 1×10^6 в/см); 2 — 40% BaO (прямая получена в слабых полях); 3 — 40% BaO (напряжение 1×10^6 в/см); 4 — 40% BaO (напряжение 6×10^6 в/см).

Если стать на точку зрения признания ионного характера проводимости этих стекол, то будет справедливым вопрос, изменится ли характер проводимости при переходе к сильным полям.

Автором получены некоторые данные, позволяющие сделать заключение об электролитическом (ионном) характере добавочной проводимости.

Объект исследования — бесщелочные стекла, содержащие барий (мол. %): $40\text{BaO} - 60\text{B}_2\text{O}_3$, $25\text{BaO} - 75\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

На рис. 1—3 представлены температурные зависимости электропроводности, снятые в интервале температур $20-500^\circ$ для различных полей и составов.

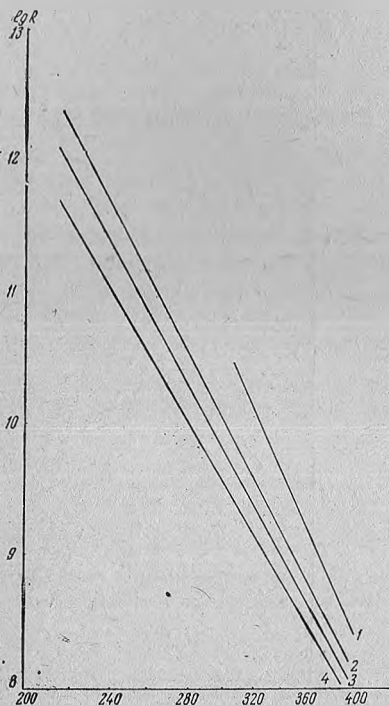


Рис. 3. Зависимость сопротивления от температуры для стекла $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ (37% BaO):

1 — прямая, полученная в слабых полях;
2 — напряжение 1×10^4 в/см; 3 — напряжение 3×10^4 в/см; 4 — напряжение 6×10^4 в/см.

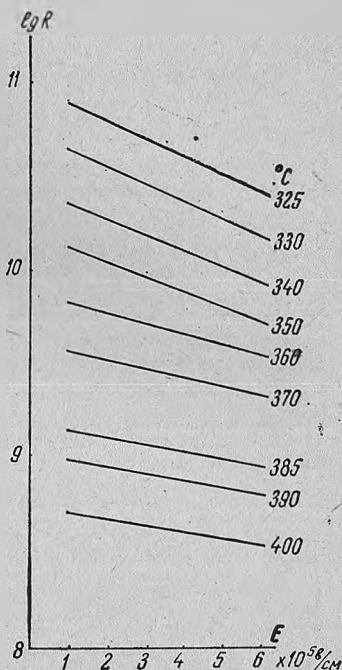


Рис. 4. Зависимость сопротивления от напряженности поля для стекла $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$ (40% BaO).

Как и следовало ожидать, зависимость $\lg R = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представляет собой прямую, не имеющую излома, т. е. которая математически выражается хорошо известной одночленной формулой вида $R = Ae^{\frac{B}{T}}$.

Сравнивая зависимости $\lg R = f\left(\frac{1}{T}\right)$, полученные при

разных полях, нетрудно заметить, что характер их не меняется при переходе от слабых полей к сильным. Лишь очень незначительно меняется угол наклона прямых, обусловленный появлением добавочной проводимости. Это указывает на однотипность процессов проводимости в слабых и сильных полях.

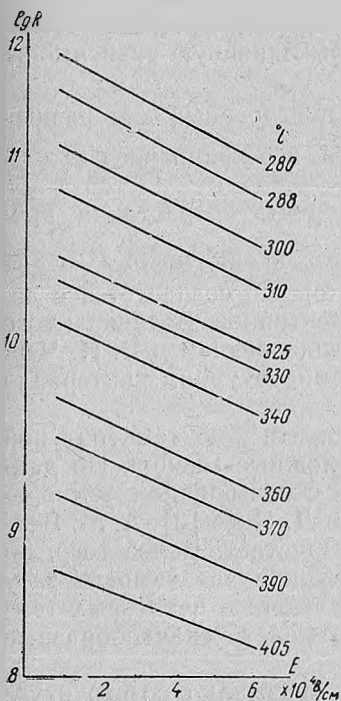


Рис. 5. Зависимость сопротивления от напряженности поля для стекла $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$.

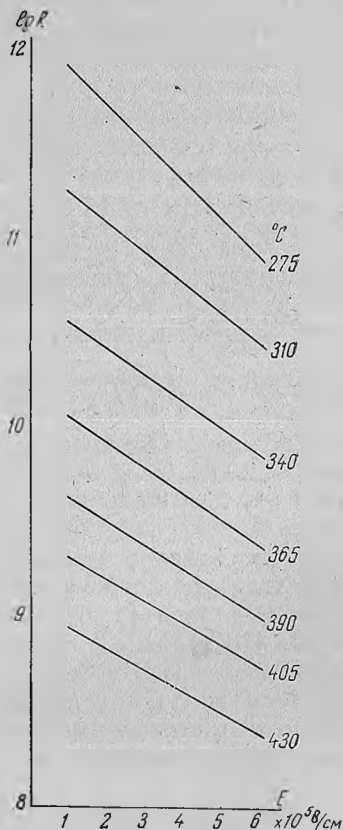


Рис. 6. Зависимость сопротивления от напряженности поля для стекла $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Увеличение концентрации бария в стекле не приводит к изменению характера наблюдаемых зависимостей. При этом возрастает лишь общий фон проводимости, вызванный увеличением числа токоносителей.

Рис. 4—6 характеризуют возрастание проводимости с увеличением напряженности поля, т. е. появление добавочной

проводимости (эффект Пула) в бесщелочных стеклах. Эффект Пула изучался при изменении среды, окружающей ионы бария (боратная, алюмосиликатная, алюмоборосиликатная). Для всех случаев при увеличении напряженности поля наблюдался рост проводимости.

Отсутствие изломов на прямой $\lg R = f(E)$, а также прямая пропорциональность между $\lg R$ и E указывают на то, что здесь, как и в случае щелочных стекол, рост проводимости обусловлен чисто ионными процессами. Френкелевский механизм, характерный для некоторых диэлектриков (слюда), здесь не наблюдается (по крайней мере до полей 10^6 в/см). В противном случае мы наблюдали бы линейную зависимость проводимости от \sqrt{E} .

По наклону прямых $\lg \gamma = f(E)$, построенных для разных температур, мы вычисляли значения коэффициентов α ($\alpha = \frac{\lg \gamma_1 - \lg \gamma_2}{0,434}$), характеризующих скорость возрастания проводимости с полем. Для наших стекол значения α лежат в пределах $1,9-3,8 \cdot 10^{-6}$ см/в, что хорошо согласуется с литературными данными для ряда диэлектриков. Величины того же порядка были получены А. М. Вендеровичем и В. И. Черных [4] для щелочных стекол в температурном интервале $80-160^\circ$.

Относительно изменения коэффициента α с температурой в литературе встречаются противоположные мнения. По данным Шиллера [2, 6], α уменьшается с повышением температуры. По данным А. Ф. Вальтера и Л. Д. Инге [3], А. М. Вендеровича и В. И. Черных [4], α возрастает. Более того, по данным последних авторов температурная зависимость α у щелочных стекол имеет сложный характер: в некоторых температурных интервалах она испытывает скачкообразные изменения.

Последнее обстоятельство авторы связывают со структурными превращениями, что представляется нам маловероятным, поскольку в стекле при температурах $80-160^\circ$ вряд ли могут происходить структурные изменения в такой степени, чтобы повлиять на длину «свободного» пробега иона d , с которым коэффициент α связан соотношением

$$d = \frac{2\alpha kT}{q},$$

где q — заряд иона; k — константа Больцмана; α — коэффициент Пула; T — абсолютная температура.

Согласно данным, полученным автором, величина α убывает с температурой во всех изученных случаях. Это явление, очевидно, связано с тем, что тепловое поле, создаваемое при нагревании образца, играет здесь двоякую роль: создавая активные носители, оно в то же время препятствует их направленному движению к электродам, т. е. ослабляет роль электрического поля.

Таким образом, в работе установлено: 1) проводимость бесщелочных стекол, содержащих барий, в сильных полях подчиняется формуле Пула; 2) коэффициент α в формуле Пула убывает с повышением температуры; 3) добавочная проводимость бесщелочных стекол имеет ионную природу.

Литература

1. *H. Poole*. Philosophical Magazine, 1916, Vol. 32, p. 112; 1917, Vol. 34, p. 195.
2. *H. Schiller*. Annalen der Physik, 1926, Bd. 81, S. 32.
3. *А. Ф. Вальтер, Л. Д. Инге*. ОМЕН, 1936, т. 4, стр. 561.
4. *А. М. Вендерович, В. И. Черных*. ЖТФ, 1948, т. 18, вып. 3, стр. 317.
5. *Ф. Квиттнер*. Изв. АН СССР, сер. физ. 1936, т. 4, стр. 661.
6. *H. Schiller*. Annalen der Physik, 1927, Bd. 83, S. 137.
7. *П. П. Кобеко, И. В. Курчатов*. ЖРФХО, ч. физ., 1928, т. 60, вып. 6, стр. 509; ДАН СССР, 1928, т. II, стр. 87.