

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА В ЩЕЛОЧНЫХ АНТИМОНИТНЫХ СТЕКЛАХ¹

© 2021 г. М. Кублиха^а, О. Бошак^{а, *}, П. Костка^{б, с}, В. Лабаш^а, С. Лукич-Петрович^д,
Н. Челич^д, П. Танушка^а, М. Кебисек^а, М. Т. Солтани^е

^аСловацкий Технологический Университет, ул. Боттова, 25, Трнава, 91724 Словакия

^бИнститут структуры горных пород и механики Чешской Академии наук,
ул. В Холешовичках, 41, Прага 8, 18209 Чешская Республика

^сПражский Химико-технологический Университет, ул. Техница, 5, Прага 6, 616628 Чешская Республика

^дУниверситет Нови Сад, пл. Трг Дозитежа Обрадовича, 4, Нови Сад, 21000 Сербия

^еУниверситет Бискры, Бискра, ВР 145 Алжир

*e-mail: ondrej.bosak@stuba.sk

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 29.11.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Эффект нелинейного отклика различных физических свойств стекол с добавкой ионов щелочных металлов — хорошо известная в материаловедении аномалия. В настоящей работе исследован этот эффект в стеклах на основе оксида сурьмы состава $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{WO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x(\text{M}_2\text{O})$, где $x = 0, 5, 10, 15, 20$ (мол. %), $\text{M} = \text{Na}$ или K . Исследовано влияние отношения Na/Li и K/Li на проводимость в постоянном и переменном токах. Температурные зависимости проводимости на постоянном токе подчиняются закону Аррениуса. Проводимость резко падает с ростом содержания Na или K благодаря большему ионному радиусу Na и K по сравнению с радиусом иона Li . Исследовано и определено количественно соотношение между составом стекол и локальным движением электрического заряда с использованием измерений термически стимулированных токов деполяризации. Используемые в настоящей работе методы искусственной нейронной сети представляют собой новый подход по сравнению с прежними исследованиями стекол подобного состава. Предложенную численную модель можно использовать для описания влияния поляризационных параметров и для оптимизации будущих измерений, ориентированных на энергии активации поляризации ионов, относящейся к локальному движению электрического заряда — в нашем случае ионов Li^+ и Na^+ .

Ключевые слова: полищелочной эффект, стекла на основе тяжелых металлов, электропроводность, ток термостимулированной деполяризации, искусственная нейронная сеть

DOI: 10.31857/S0424857021070070

ВВЕДЕНИЕ

Полищелочной эффект — одна из классических аномалий, объект многочисленных исследований [1]. Стекла, содержащие смесь щелочных ионов, демонстрируют различные интересные свойства, в частности нелинейную зависимость свойств от состава: максимум или минимум по отношению к относительной концентрации двух сетчатых структур, модифицированных оксидами щелочных металлов.

Недавно появилось большое семейство стекол на основе оксидов тяжелых металлов [2–7], перспективное для применений в устройствах нели-

нейной оптики, таких как сверхскоростные переключатели и ограничители мощности [8, 9]. У них также хорошие перспективы для применения в широкополосных оптических усилителях, работающих вблизи длины волны 1.5 мкм. Силикатные стекла, содержащие сурьму, тестировали для применения в оптических усилителях, работающих в телекоммуникационной С-полосе (1530–1560 нм) [10]. Оксиды молибдена и вольфрама легко взаимодействуют с сетчатой структурой стекол. Недавно было показано, что MoO_3 увеличивает проводимость щелочных антимонитных стекол, возможно, благодаря перескокам электронов между ионами Mo^{5+} и Mo^{6+} [11].

В настоящей работе мы исследовали полищелочной эффект в псевдотройных стеклах на основе сурьмы, имеющих состав $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{WO}_3-$

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 30.11.–07.12.2020.

($\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) и $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--}(\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$. Экспериментальная часть нашей статьи содержит измерения проводимости на постоянном и переменном токе и измерения токов термостимулированной деполяризации (ТТСД). Мы применили метод искусственной нейронной сети для оптимизации параметров диэлектрического отклика при фитинге экспериментальных токов термостимулированной деполяризации в стеклах состава $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--}(\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы использовали ту же методику синтеза стекол, что и в наших предшествующих работах [2, 6]. Коммерческие порошкообразные продукты: оксид сурьмы Sb_2O_3 (>99%), оксид вольфрама WO_3 (99.6%) и карбонаты натрия Na_2CO_3 (99.9%), лития Li_2CO_3 (99.9%) и калия K_2CO_3 (99.9%), были приобретены у компании Sigma-Aldrich; их использовали в качестве исходных реагентов. Порции шихты по 5 г с химическим составом стекол $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}20\text{WO}_3\text{--}20\text{M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}$, возможно, в сочетании с Na или K) отвешивали в соответствии с составом приготавливаемого стекла. Хорошо перемешанные порции плавилась в пламени при температуре около 800°C (которую контролировали при помощи термопары). В ходе синтеза карбонаты щелочных металлов разлагались и резко высвобождали CO_2 . Время плавления составляло 10 мин, начиная с момента, когда расплав становился прозрачным, т.е. после исчезновения видимых пузырьков. На этой стадии происходила гомогенизация расплава и исчезали отклонения концентрации. Затем расплав выливали на латунную пластину, предварительно нагретую до температуры, близкой к температуре стеклования (т.е., $T = T_g - 10^\circ\text{C}$), затем немедленно следовал отжиг при той же температуре в течение 4 ч для того, чтобы снять термические напряжения, возникающие в отливке в ходе ее затвердевания. Полученные образцы стекол имели форму диска толщиной 3–5 мм и диаметром 15–20 мм.

Образцы для измерений электрических и диэлектрических свойств вырезали и полировали; перед этими измерениями наносили на их контактные поверхности проводящий слой графита. Электропроводность на постоянном токе определяли по величине тока, проходящего через образец при постоянном напряжении 10 В, накладываемом прибором Novocontrol Concept 90, в области температур от 20 до 220°C . Этот ток измеряли с помощью пикоамперметра Keithley 6517В. Температуру контролировали с помощью Pt/PtRh-термопары с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$. Температурную зависимость электропроводности на постоянном токе измеряли, повышая температуру со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ [12].

Измерения на переменном токе (при температурах от 20 до 200°C) проводили с помощью высокоточного LCR-тестера Hioki 3522-50 в интервале частот 100 Гц–100 кГц. Измерения вели ступенями по 10°C после выдержки в течение 20 мин на каждой температурной ступени. Эти измерения легко вести, потому что температура стеклования T_g этих стекол намного выше температуры, при которой мы вели эти измерения на переменном токе [2, 3]. По частотной зависимости электропроводности на переменном токе можно определить вклад различных носителей тока и механизм полной электропроводности [11, 13, 14].

При исследованиях токов термостимулированной деполяризации также использовали прибор Novocontrol Concept 90. Перед измерениями ТТСД образцы поляризовали при различных температурах поляризующим электрическим полем 80 В/мм, используя различное время поляризации. После этого образцы охлаждали, понижая температуру со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ до -120°C , и выдерживали в течение 30 мин без наложения электрического поля для стабилизации поляризации образца. Измерения ТТСД проводили, используя пять различных скоростей повышения температуры (1, 2, 4 и $8^\circ\text{C}/\text{мин}$) в области температур от -120 до $+220^\circ\text{C}$ [15].

В этом исследовании мы получили целый набор комплексных экспериментальных данных, позволяющих построить математическую модель для предсказания диэлектрического отклика экспериментальных параметров ТТСД. Поскольку входные значения являются исключительно численными, мы приняли решение воспользоваться искусственной нейронной сетью в качестве основы нашей модели [16]. Эта искусственная нейронная сеть была имплементирована с помощью научной платформы TIBCO Statistica [17]. Эта платформа предлагает инструменты для того, чтобы создать и испытать несколько вариантов многослойной искусственной нейронной сети с обучением по алгоритму типа “перцептрон”; при этом обеспечивается широкий круг опций для оптимизации ключевых параметров искусственной нейронной сети. Эта выбранная модель искусственной нейронной сети была преобразована в программный код, который послужил основой для предлагаемого применения – предсказания и визуализации параметров диэлектрического отклика.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Многочисленные измерения проводимости на постоянном токе показали, что наклон температурных зависимостей электропроводности может меняться в интервале исследованных температур; причиной этого может быть поглощение влаги на поверхности образцов. Причиной наблюдаемой

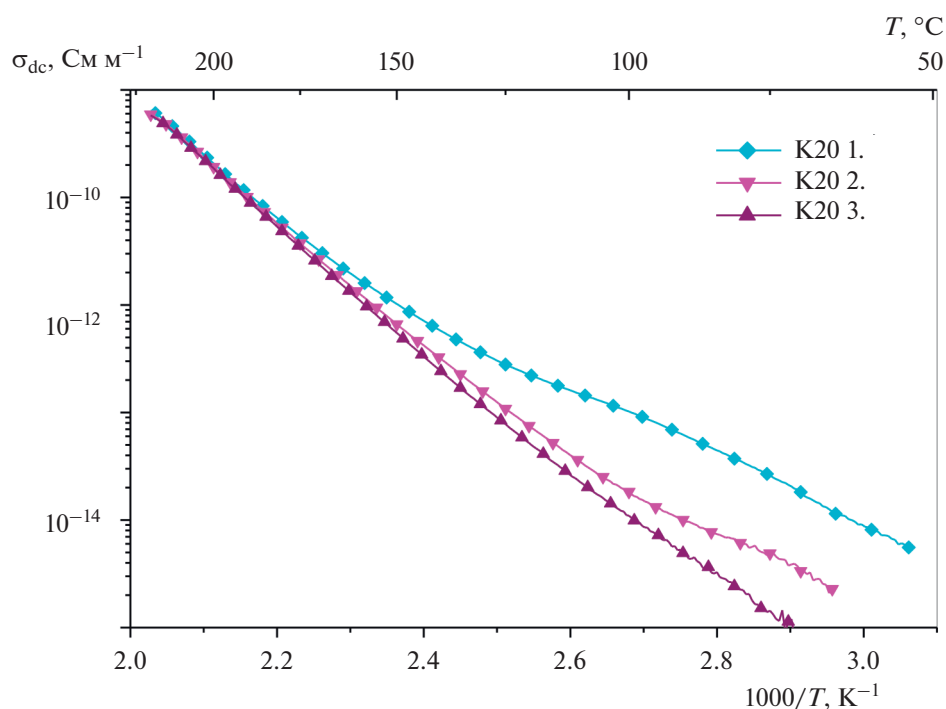


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности на постоянном токе для стекла K20 ($60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}20\text{WO}_3\text{--}20\text{K}_2\text{O}$) при повторении циклов нагрева: (◆) 1-е, (▼) 2-е, (▲) 3-е измерение.

гигроскопичности является большой процент оксидов щелочных металлов в составе стекла. Это вредное влияние гидратированных поверхностей касается прежде всего калийсодержащих стекол; его можно устранить, нагревая стекло выше температуры, приблизительно, 120°C . На рис. 1 показано влияние циклов прогрева на температурные зависимости проводимости на постоянном токе.

Перед электрическими измерениями образцы сушили, использовали данные линейных участков кривых проводимости на постоянном токе, как показано ниже.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости проводимости на постоянном токе, σ_{dc} , для некоторых отобранных образцов. В исследованной нами области температур они подчиняются уравнению типа уравнения Аррениуса:

$$\sigma_{\text{dc}} = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT), \quad (1)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_σ – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура. В табл. 1 приведены значения энергии активации проводимости, предэкспоненциального множителя, рассчитанного по уравнению (1), и

Таблица 1. Аббревиатуры составов стекол и соответствующие молярные доли компонентов стекол (в мол. %), энергии активации электропроводности (E_σ), предэкспоненциальные множители (σ_0) и электропроводности (σ_{dc}) при температуре 200°C для стекол $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}20\text{WO}_3\text{--}(\text{LiO}_2/\text{M}_2\text{O})$, $\text{M} = \text{Na}$ или K

Образец	LiO_2	Na_2O	K_2O	E , эВ	σ_0 , См/м	$\sigma_{\text{dc}}(200^\circ\text{C}) \times 10^{10}$, См/м
N05	15	5	0	1.16 ± 0.01	12700 ± 100	48.3
N10	10	10	0	1.22 ± 0.01	17700 ± 100	19.0
N15	5	15	0	1.26 ± 0.01	30400 ± 1100	9.85
N20	0	20	0	1.26 ± 0.01	22000 ± 700	9.17
K00, N00	20	0	0	1.12 ± 0.01	13100 ± 200	159
K05	15	0	5	1.17 ± 0.01	9500 ± 180	28.5
K10	10	0	10	1.18 ± 0.01	5140 ± 20	14.6
K15	5	0	15	1.12 ± 0.02	550 ± 70	6.38
K20	0	0	20	1.05 ± 0.02	35.3 ± 5.3	2.07

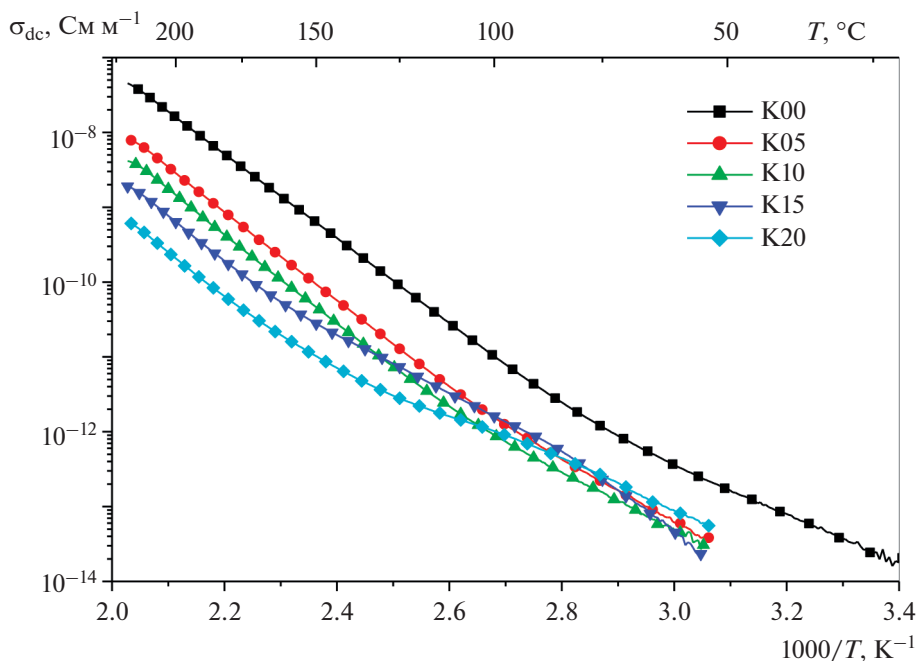


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности на постоянном токе для стекла $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-(LiO}_2\text{/K}_2\text{O)}$. Аббревиатуры составов стекол указаны на рисунке.

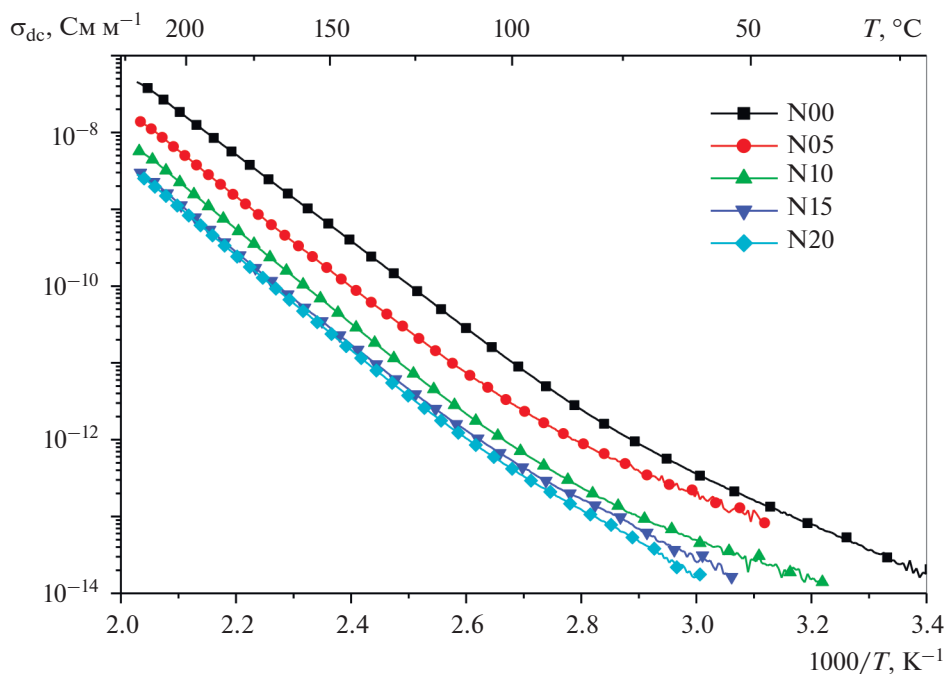


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности на постоянном токе стекла $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-(LiO}_2\text{/Na}_2\text{O)}$. Аббревиатуры составов стекол указаны на рисунке.

электропроводности при 200°C для обеих серий стекол.

Значения электропроводности, измеренной при различных температурах, уменьшаются при замене Na или K на Li (рис. 2 и 3) для стекол лю-

бого состава. На рис. 4 показано влияние состава стекла на энергии активации. Эти кривые проходят через максимум в области смешанных оксидов щелочных металлов. В соответствии с этим, значения электропроводности стекол со смешан-

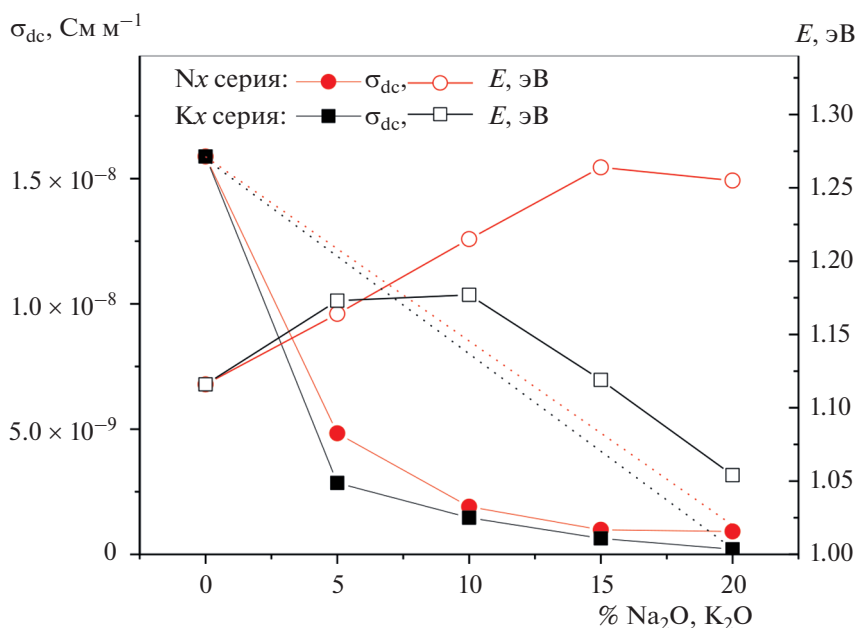


Рис. 4. Электропроводности при температуре 200°C и энергии активации для стекла состава $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--WO}_3(\text{Li}_2\text{O--M}_2\text{O})$, $\text{M} = \text{Na}$ или K .

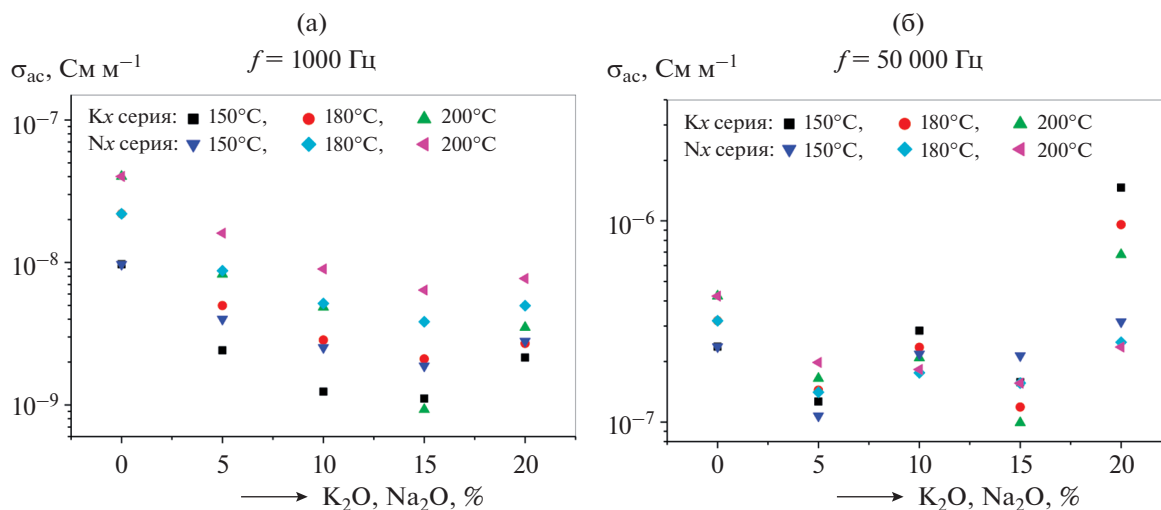


Рис. 5. Электропроводность на переменном токе при различных температурах стекол $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--}(\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ и $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--}(\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O})$, измеренная при частоте: а – 1 кГц, б – 50 кГц.

ными оксидами щелочных металлов значительно меньше, чем ожидаемые из линейных комбинаций проводимостей стекол, содержащих только один из щелочных металлов, как показано пунктиром на рис. 4 для температуры 200°C. При других температурах стекла ведут себя аналогичным образом.

Изменения значений проводимости на переменном токе при частотах ниже 2 кГц наблюдаются так же, как и в случае проводимости на постоянном токе. На рис. 5а приведены зависимости проводимости на переменном токе при

частоте 1 кГц от состава стекла при различных температурах. Значения проводимости на переменном токе стекол, содержащих Na_2O или K_2O вместе с Li_2O (т.е., содержащих одновременно два щелочных металла), не подчиняются простому закону аддитивности; их зависимости существенно отклоняются от вычисленных по правилу аддитивности. Наблюдаемое поведение как раз является следствием полищелочного эффекта.

В исследованном интервале частот наблюдается значительная частотная зависимость электропроводности на переменном токе. Поэтому эту

Таблица 2. Параметры частотной зависимости электропроводности на переменном токе, вычисленные с помощью аппроксимирования уравнения $\sigma_{ac}(f) = \sigma_0 + Af^n$ из результатов измерений при температурах 150 и 200°C

Образец	200°C			150°C		
	$\sigma_0 \times 10^9$, См/м	A , См/м	N	$\sigma_0 \times 10^9$, См/м	A , См/м	n
K00, N00	28.5 ± 4.7	$(5.16 \pm 1.05) \times 10^{-11}$	0.83 ± 0.02	14.6 ± 3.9	$(4.01 \pm 1.58) \times 10^{-13}$	1.15 ± 0.05
K05	5.60 ± 1.8	$(5.27 \pm 1.19) \times 10^{-12}$	0.95 ± 0.02	7.3 ± 2.8	$(1.83 \pm 1.10) \times 10^{-14}$	1.45 ± 0.05
K10	9.6 ± 3.9	$(6.24 \pm 3.30) \times 10^{-15}$	1.59 ± 0.04	5.3 ± 2.6	$(3.56 \pm 0.94) \times 10^{-17}$	1.89 ± 0.02
K15	4.9 ± 2.3	$(2.09 \pm 1.16) \times 10^{-13}$	1.20 ± 0.05	4.3 ± 1.7	$(9.11 \pm 2.90) \times 10^{-16}$	1.75 ± 0.03
K20	11.2 ± 3.2	$(6.68 \pm 0.87) \times 10^{-16}$	1.91 ± 0.01	4.8 ± 1.2	$(1.19 \pm 0.27) \times 10^{-15}$	1.93 ± 0.01
N05	10.5 ± 2.2	$(2.37 \pm 0.49) \times 10^{-11}$	0.83 ± 0.02	5.8 ± 2.3	$(4.88 \pm 2.43) \times 10^{-13}$	1.13 ± 0.04
N10	12.5 ± 2.9	$(2.38 \pm 0.92) \times 10^{-13}$	1.25 ± 0.03	8.0 ± 2.1	$(1.14 \pm 0.32) \times 10^{-15}$	1.76 ± 0.03
N15	9.2 ± 3.3	$(3.18 \pm 1.61) \times 10^{-13}$	1.21 ± 0.04	7.0 ± 2.4	$(8.38 \pm 2.71) \times 10^{-16}$	1.79 ± 0.03
N20	14.7 ± 4.2	$(4.85 \pm 2.22) \times 10^{-14}$	1.42 ± 0.04	10.2 ± 2.9	$(1.11 \pm 0.29) \times 10^{-16}$	1.80 ± 0.03

электропроводность удобно представить как комбинацию постоянного и частотно-зависимого членов: $\sigma_{ac}(f) = \sigma_0 + Af^n$, где σ_0 – постоянная, f – частота. Значение показателя экспоненты n для негомогенных стекол обычно лежит в пределах 0.1–0.5, а для гомогенных оно равняется приблизительно 1 [18]. В высокочастотной области влияние процессов электронного переноса и эффекты поляризации усиливаются и дают вклад в общую электропроводность этих стекол на переменном токе, что связано главным образом с миграцией ионов щелочного металла при низких частотах или в режиме постоянного тока. Значительное влияние добавок ионов K^+ или Na^+ на значение электропроводности на переменном токе при частоте 50 кГц показано на рис. 5б. В случае ионов K^+ электропроводность на переменном токе достигает максимальных значений для несодержашего Li стекла при всех температурах.

После аппроксимирования частотной зависимости электропроводности на переменном токе, измеренной при 200 и 150°C (результаты такого аппроксимирования сведены в табл. 2), становится возможным сделать заключение о том, что универсальная модель Йоншера [19, 20] диэлектрического отклика кажется наиболее правдоподобным объяснением наших опытов на переменном токе. Предэкспоненциальный множитель A зависит от температуры, и при $n > 1$ мы имеем прыжковый механизм движения зарядов.

Значения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости, определенные непосредственно из измеренной электропроводности на переменном токе и емкости, практически не зависят от температуры в интервале от 20 до 200°C и частоты в интервале от 100 Гц до 10 кГц. Это видно из рис. 6, на котором представлена в качестве примера частотная зависимость

для стекла состава $60Sb_2O_3-20WO_3-(15LiO_2-5K_2O)$ при различных температурах. На рис. 7 показана слегка отклоняющаяся зависимость диэлектрической проницаемости как функция замены ионов K^+ или Na^+ на ионы Li^+ при 200°C. В случае замены ионов K^+ на ионы Li^+ уменьшение диэлектрической проницаемости более заметно (рис. 7а), чем для стекол, содержащих Na^+ (рис. 7б).

Измерение ТТСД было использовано для оценки влияния полищелочного эффекта на перенос носителей электрического заряда в локальных объемах стекол. Пики, наблюдаемые на температурных зависимостях токов деполяризации,

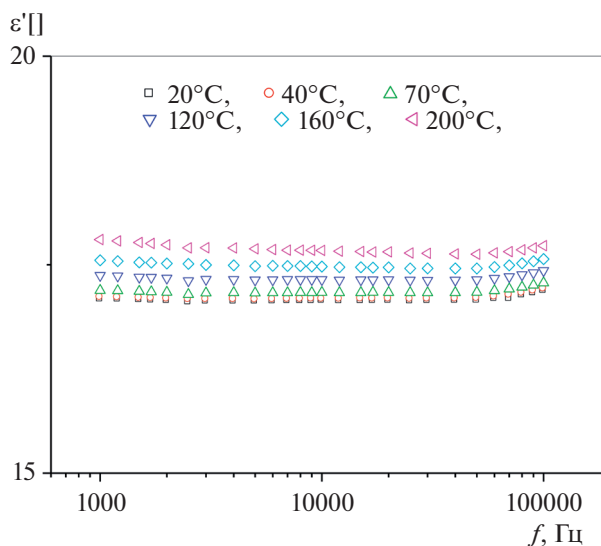


Рис. 6. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости стекла K05 $60Sb_2O_3-20WO_3-(15LiO_2-5K_2O)$, измеренные при различных температурах.

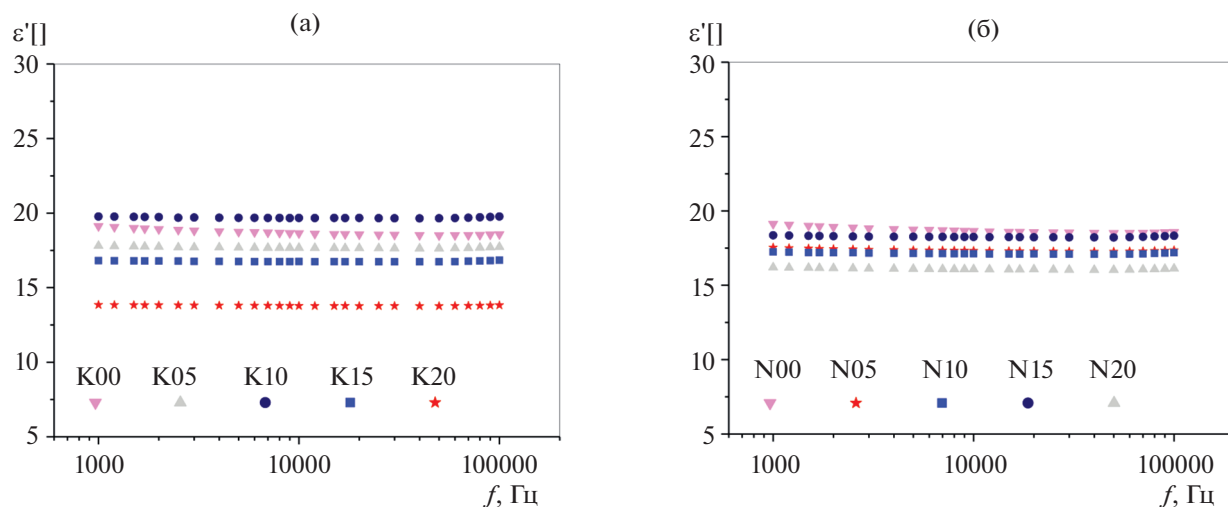


Рис. 7. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости при 200°C стекол: а – $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--}(\text{LiO}_2/\text{K}_2\text{O})$, б – $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--}(\text{LiO}_2/\text{Na}_2\text{O})$.

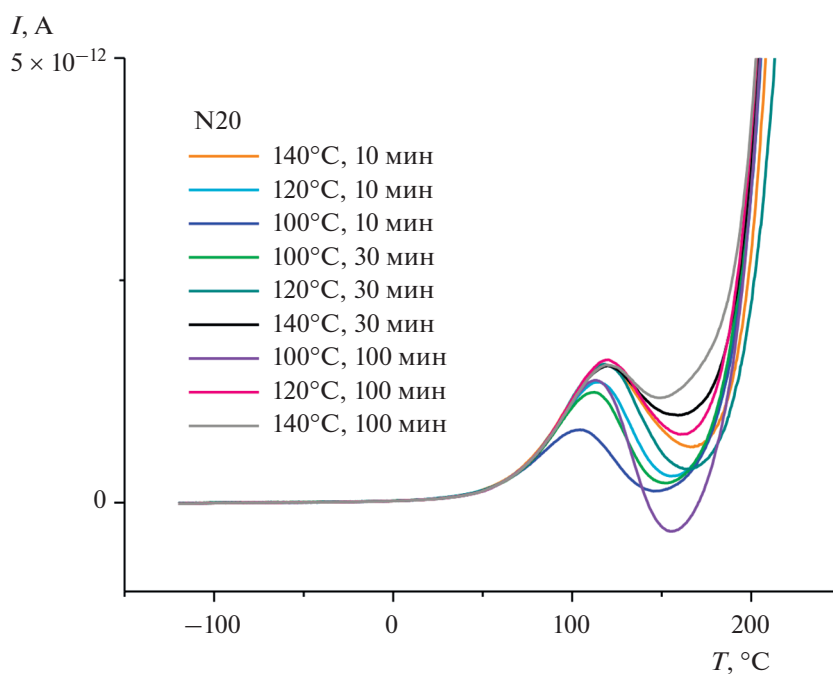


Рис. 8. Измеренные кривые ТТСД для стекла N20, измеренные при различных температурах поляризации и временах поляризации; скорость нагрева 5°C/мин.

связаны с высвобождением носителей электрического заряда, захваченных в структуре материала во время процессов деполяризации. В качестве примера на рис. 8 приведены результаты измерений ТТСД при различных температурах поляризации и временах поляризации для стекла состава N20 ($60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{--}20\text{WO}_3\text{--}20\text{Na}_2\text{O}$). Пик, связанный с высвобождением носителей электрического заряда в локальных областях, хорошо выражен только при использовании подходящих поляризационных параметров, потому что на измерен-

ные значения тока оказывает влияние рост тока, вызванный переносом зарядов во всем объеме стекла.

Была предложена модель искусственной нейронной сети для предсказания диэлектрического отклика в измерениях ТТСД и оптимизации поляризационных параметров. По этой модели вычисляется форма токов ТТСД в исследованном интервале температур (от 90 до 220°C) и времен (от 10 до 100 мин) поляризации. С помощью раз-

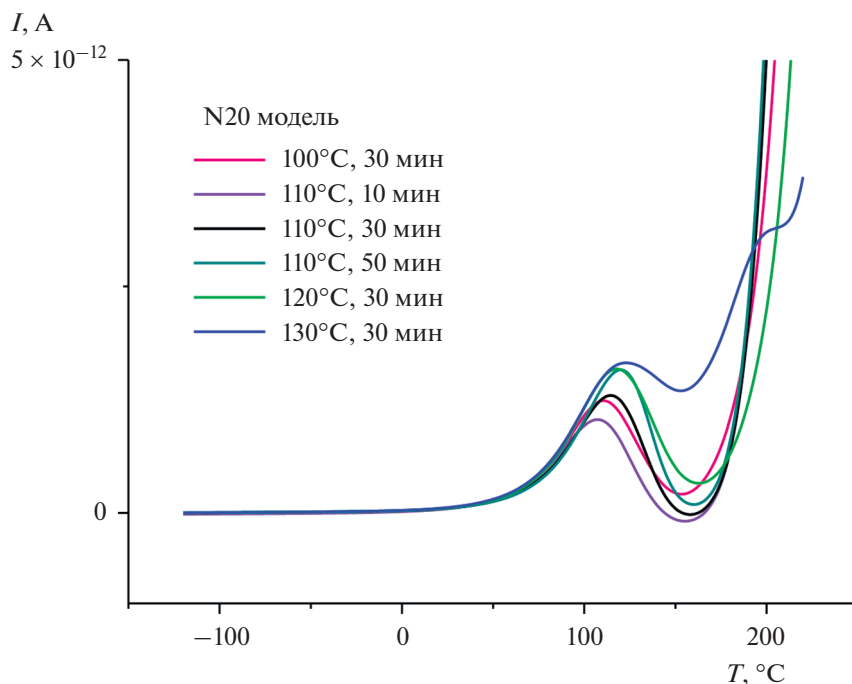


Рис. 9. Вычисленные по модели искусственных нейронных сетей кривые ТТСД для стекла N20 при различных температурах поляризации и временах поляризации; скорость нагрева 5°C/мин.

витой нами модели искусственной нейронной сети было предсказано влияние состава стекла, времени и температуры поляризации для серии стекол N_x; пример предсказанных токов ТТСД для стекла N20 (60Sb₂O₃–20WO₃–20Na₂O как функций температуры) приведен на рис. 9.

Данные, полученные из измерений ТТСД, а именно температура поляризации и деполяризации, время поляризации и концентрации соединений Li₂O и Na₂O в составе, были использованы в качестве входных параметров для предложенной модели искусственной нейронной сети. Эти входные параметры происходят из приблизительно 50 измерений, которые дали в целом приблизительно 30000 записей. Эти измерения, равномерно распределенные по заданному интервалу значений, были выбраны для тренировки искусственной нейронной сети с целью повысить предсказательную силу модели. В качестве целевой величины мы выбрали диэлектрический отклик. Имплементированное применение модели принимает входные данные только в цифровой форме со значащими цифрами перед десятичной запятой, поэтому экспериментальные данные, представляющие собой очень маленькие десятичные числа, следует преобразовать в такую форму.

За конструкцию искусственной нейронной сети мы взяли автоматизированную сеть функции поиска, защиту в научную платформу TIVCO Statistical. Она предоставляет различные опции

для тренировки, тестирования и аттестации многочисленных многослойных искусственных нейронных сетей с обучением по алгоритму типа “перцептрон”, способных оптимизировать свои параметры. В табл. 3 даны принятые параметры выбранных искусственных нейронных сетей. Для оценки точности модели использовалась сумма квадратов.

Благодаря достаточно большому числу входных данных, одинаковой значимости входных параметров и подходящему распределению измерений по всему заданному интервалу, предложенное моделирование с помощью искусственной нейронной сети позволяет достичь высокой точности предсказания.

Из предлагаемых искусственных нейронных сетей мы выбрали для нашей математической модели нейронную сеть “MLP 5-27-1”, состоящую из 5 нейронов во входном слое, 27 нейронов в скрытом слое и одного – на выходе. Следует отметить, что выбор искусственной нейронной сети основан не только на ее рабочих параметрах, но и на оценке результатов на выходе, поскольку не все искусственные нейронные сети с высокими рабочими параметрами позволяют достичь релевантных результатов.

Для того чтобы повысить точность моделирования, экспериментальные данные были исключены из внешних интервалов, так что для вычислений использовались только данные, не содержащие значений из начальной и конечной фаз

Таблица 3. Параметры выбранных искусственных нейронных сетей

Сеть	Эффективность тренировки	Эффективность тестирования	Эффективность аттестации	Функция ошибок	Функция скрытых воздействий	Функция выходных воздействий
MLP 5-27-1	97.68%	96.07%	95.77%	Сумма квадратов	Log	Tanh
MLP 5-30-1	96.54%	95.47%	95.21%	То же	Exp	Sine
MLP 5-14-1	93.38%	92.41%	92.40%	То же	Exp	Tanh
MLP 5-12-1	91.44%	90.68%	89.24%	То же	Tanh	Единица
MLP 5-21-1	84.08%	83.67%	81.57%	То же	Tanh	Единица

Таблица 4. Оптимизированные значения температуры поляризации T_{opt} и времени поляризации t_{opt} для измерений ТТСД серии стекол Nx, температуры локальных максимумов на кривых ТТСД T_{max} при различной скорости нагрева и найденные значения энергии активации E_{τ} времени релаксации, связанного с движением зарядов в локальных объемах [эВ]

Образец	N00	N05	N10	N15	N20
$T_{\text{opt}}, ^\circ\text{C}$	103	99	133	131	98
$t_{\text{opt}}, \text{мин}$	23	14	55	85	76
$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$ (1 $^\circ\text{C}/\text{мин}$)	92.91	86.02	143.59	144.59	102.79
$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$ (2 $^\circ\text{C}/\text{мин}$)	97.22	90.89	150.50	150.26	—
$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$ (4 $^\circ\text{C}/\text{мин}$)	101.07	93.98	155.07	155.08	110.58
$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$ (8 $^\circ\text{C}/\text{мин}$)	104.12	—	156.97	—	113.45
$E_{\tau}, \text{эВ}$	2.00 ± 0.20	1.73 ± 0.20	2.19 ± 0.23	1.94 ± 0.07	2.33 ± 0.15

всего профиля зависимостей. Однако, было подтверждено, что полученные результаты эквивалентны тем, что были получены из совершенно не усеченных данных.

Выбранная искусственная нейронная сеть была интегрирована в приложение, которое позволяет предсказывать и наглядно представлять себе диэлектрический отклик стекол различного состава с разными концентрациями Li_2O и Na_2O .

Эта модель была использована для оптимизации поляризационных параметров образцов стекол, так что эффект обнаруженных депполяризационных токов в локальных объемах был сильным и хорошо выраженным. Измерения ТТСД при различных скоростях нагрева проводили с использованием предсказанных оптимальных параметров — температуры поляризации T_{opt} и времени поляризации t_{opt} (табл. 4). Повторяющиеся измерения при скорости нагрева 4 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ подтвердили стабильность этих стекол и согласованность полученных результатов. На рис. 10 показано измерение ТТСД для стекла N00 (60 Sb_2O_3 –20 WO_3 –20 Li_2O) при различных оптимизированных значениях поляризационных параметров. Здесь возможно установление движения электрического заряда в локальных объемах. Значение энергии активации E_{τ} и времени релак-

сации, в связи с движением электрического заряда в локальных объемах, определили, используя метод варьирования скорости нагрева. Вычисленное значение энергии активации близко к 2 эВ, но ошибка при определении по этому методу относительно высока.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений проводимости на постоянном токе находятся в согласии с предположением о влиянии оксидов щелочных металлов в стеклах состава Sb_2O_3 – WO_3 . Оксиды щелочных металлов действуют как модификаторы сетчатой структуры в стекле. Одновалентные ионы Li^+ , Na^+ и K^+ — все могут участвовать в транспорте электрических зарядов. Различия в значениях электропроводности внутри одной системы объясняются двумя факторами. Первый из них — стericкий, а именно диаметр ионов щелочных металлов и, соответственно, их подвижность. Наибольшим ионам (Li^+) легче двигаться по стекловидной сетчатой структуре, чем ионам большего диаметра (Na^+ или K^+), и это увеличивает электропроводность стекла. Эффект конкуренции — это отталкивательное взаимодействие одновалентных ионов при транспорте электриче-

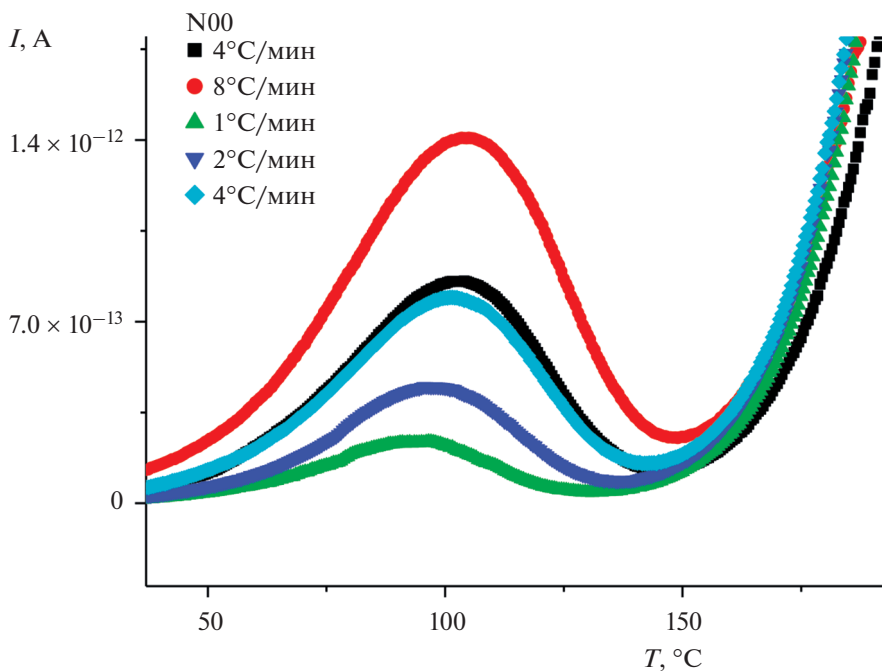


Рис. 10. Кривые ТТСД для стекла N00, измеренные при различных скоростях нагрева с использованием оптимизированных поляризационных параметров (температура поляризации $T_{opt} = 103^\circ\text{C}$, время поляризации $t_{opt} = 23$ мин).

ских зарядов и их взаимная блокировка при движении. Поэтому зависимость проводимости от отношения концентраций щелочных ионов в стекле носит нелинейный характер. В случае стекол, содержащих два оксида щелочных металлов электропроводность снижается, в то время как зависимость энергии активации электропроводности носит противоположный характер. Здесь следует упомянуть проблему размера ионов и их поляризуемости; последняя возрастает с ростом радиуса иона. Влияние поляризуемости на перенос электрона проявляется сильнее в проводимости на переменном токе в стеклах, содержащих калий.

Многие стекла на основе оксидов, модифицированные смесями оксидов щелочных металлов, демонстрируют неаддитивное изменение свойств. Такое неаддитивное изменение транспортных свойств, как правило, ухудшающее ионную проводимость материалов, содержащих больше, чем один тип ионов щелочных металлов, известно как “полищелочной эффект”. Это явление подробно описано для систем стекол $\text{SiO}_2\text{—M}_2\text{O}$ [21–23]. В случае антимонитных стекол мы уже сообщали о полищелочном эффекте в системе $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ [2]. Ухудшение ионной проводимости стекол, содержащих больше, чем один тип оксидов щелочных металлов, по сравнению с ионной проводимостью стекол, содержащих только один оксид щелочного металла (рис. 4), можно объяснить взаимодействием — а именно,

взаимным блокированием — ионов щелочного металла при транспорте электрических зарядов [24–27].

Поскольку исследуемые стекла были бесцветны, т.е. имели широкую запрещенную зону, мы приняли, что электронные носители почти не вносят вклада в их электрическую проводимость и что их проводимость на постоянном токе обеспечивается преимущественно переносом ионов щелочных металлов. Поэтому мы предположили, что природа проводимости стекол в исходном состоянии связана исключительно с миграцией ионов щелочных металлов.

Измеренная проводимость на переменном токе при температурах измерений растет с ростом угловой частоты по степенному закону: $\sigma_{ac}(f) = \sigma_0 + Af^n$. Параметр σ_0 не зависит от частоты, он может быть связан с проводимостью на постоянном токе σ_{dc} . Найденные значения показателя степени n во всех исследованных стеклах — около 1 или превышают это значение. Оно соответствует ионной проводимости в стеклах [28]. Подобное поведение наблюдалось и для стекол системы $60\text{Sb}_2\text{O}_3\text{—}(20-x)\text{Li}_2\text{O—}x(\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O})$ [2].

Значения диэлектрической проницаемости (действительной части комплексной проницаемости) серий стекол N_x и K_x уменьшаются с ростом ионных концентраций Na^+ или K^+ . Это уменьшение может быть связано с размерным фактором соответствующих ионов щелочных ме-

таллов. Полищелочной эффект трудно оценить в том, что касается точности измерений.

Оптимизация поляризационных параметров с целью повысить пик на зависимостях токов деполяризации подходит для измерений ТТСД, ориентированных на характеристику движения электрического заряда в локальных объемах. Поэтому была подготовлена модель нейросетей для предсказания отклика ТТСД исследованных стекол, как функции поляризационных параметров, и подобной оптимизации.

Преимуществом реализованной нами численной модели является возможность предсказывать диэлектрический отклик стекол различного состава с различными концентрациями без необходимости дополнительных измерений. Другое преимущество — возможность предвидеть, не зная численных взаимозависимостей между индивидуальными параметрами и выходными значениями. Недостатком модели является зависимость от качества и количества имеющихся входных данных. Найденные значения энергии активации времени релаксации, связанного с движением зарядов в локальных объемах серии стекол N_x , лежат в интервале от $E_\tau = 1.73$ эВ (для стекла N05) до 2.33 эВ (для стекла N20). Эти значения существенно выше, чем энергии активации, найденные из измерений электропроводности на постоянном токе (соответственно, 1.164 и 1.255 эВ). Если бы значения энергии активации, найденные из измерений электропроводности на постоянном токе и измерений диэлектрической релаксации, совпали, то в таком случае можно было бы предположить, что диэлектрическая релаксация вызвана движением каких-то одновалентных ионов, которые в основном и влияют на электропроводность на постоянном токе. Единственным различием был бы тот факт, что в случае диэлектрической релаксации движение некоторых ионов рассматривается не во всем объеме, а лишь в небольших его частях. Сравнительно высокая энергия активации диэлектрической релаксации позволяет предположить, что на нее влияет движение носителей заряда других типов, которое в объеме стекла возможно только на короткие расстояния (подобно дипольной поляризации) и практически не влияет на величину электропроводности на постоянном токе.

Высокие значения энергии активации E_τ , где возможны большие ошибки, не позволяют ясно охарактеризовать влияние ионного обмена и полищелочной эффект.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы изменения значений электропроводности на постоянном и переменном токах при постепенной замене Na^+ или K^+ на Li^+ в стеклах

на основе сурьмы $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{WO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$ и $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{WO}_3-20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}$.

На основании поведения исследованных стекол в постоянном электрическом поле можно заключить, что электропроводность на постоянном токе следует формуле Аррениуса. Значения энергии активации в зависимости от содержания Na_2O или K_2O ложатся на вогнутую линию из-за взаимного блокирования различных ионов при их переносе (соответственно, Li^+ и Na^+ или K^+). Зависимость электропроводности на постоянном токе, измеренной при температуре 200°C, от концентрации Na_2O или K_2O — это выпуклая линия, что связано с более низкой подвижностью ионов при взаимодействии с другими ионами (щелочных металлов, соответственно, Li^+ и Na^+ или K^+).

Электропроводность исследованных стекол на переменном токе можно аппроксимировать выражением, состоящим из двух частей. Первая, частотно-независимая часть соответствует значениям электропроводности на постоянном токе. Вторая часть — степенная функция круговой частоты.

Значения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости практически не зависят от температуры и частоты вплоть до 200°C и 10 кГц. В общем, они уменьшаются при постепенном замещении ионов Na^+ или K^+ на Li^+ .

В случае стекол системы $60\text{Sb}_2\text{O}_3-20\text{WO}_3-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}$, значительно более высокие значения энергии активации времени релаксации, связанной с движением зарядов в локальных объемах, чем энергия активации электропроводности на постоянном токе, можно объяснить тем фактом, что в этих двух случаях в переносе заряда задействованы различные носители и механизмы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Словацкого научного фонда, проекты VEGA 1/0235/18, VEGA 1/0144/20 и APVV DS-FR-19-0036 (сербский проект DS 13). П. Костка благодарит Чешский научный фонд (проект № 19-07456S) и Министерство образования, молодежи и спорта Чешской республики (проект № 8X20053).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ПЕРСОНАЛЬНОМ ВКЛАДЕ АВТОРОВ

М.Т. Солтани готовил образцы стекол для эксперимента. О. Бошак и М. Кублиха измеряли электропроводность на постоянном токе и модульные спектры.

В. Лабаш и О. Бошак проводили измерения ТТСД. С. Лукич-Петрович и Н. Челич анализировали модальные спектры. П. Танушка и М. Кебисек создали модель искусственной нейронной сети. М. Кублиха и О. Бошак написали первую версию статьи. Все авторы участвовали в редактировании статьи и одобрили ее окончательную версию.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ORCID ID авторов: М. Кублиха (0000-0003-4987-6233), О. Бошак (0000-0001-6467-5398), П. Костка (0000-0003-2868-1322), В. Лабаш (0000-0001-9903-8508), С. Лукич-Петрович (0000-0003-3166-0418), Н. Челич (0000-0002-6475-1562), П. Танушка (0000-0001-7025-1911), М. Кебисек (0000-0002-3771-3835), М.Т. Солтани (0000-0002-6303-4190).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Swenson, J. and Adams, S., Mixed alkali effect in glasses, *Phys. Rev. Lett.* 2003, vol. 90, 155507, p. 1.
- Кублиха, М., Маахе, Д., Бошак, О., Минарик, С., Трновкова, В., Лукич-Петрович, С., Солтани, М.Т. Полищелочной эффект стекла на основе сурьмы. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 510.
- Ouannes, K., Soltani, M.T., Poulain, M., Boulon, G., Alombert-Goget, G., Guyot, Y., Pillonnet, A., and Lebbou, K., Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped antimony oxide glass, *J. Alloys Comp.* 2014, vol. 603, p. 132.
- Zavadil, J., Ivanova, Z.G., Kostka, P., Hamzaoui, M., and Soltani, M.T., Photoluminescence study of Er-doped zinc-sodium-antimonite glasses, *J. Alloys Compounds*, 2014, vol. 611, p. 111.
- Masuda, H., Ohta, Y., and Morinaga, K., *J. Jpn. I. Met.*, 1995, vol. 59(1), p. 31.
- Som, T. and Karmakar, B., *Opt. Mater.*, 2009, vol. 31(4), p. 609.
- Qian, Q., Zhang, Q.Y., Jiang, H.F., Yang, Z.M., and Jiang, Z.H., *Physica B*, 2010, vol. 405, p. 2220.
- de Araujo, R.E., de Araujo, C.B., Poirier, G., Poulain, M., and Messaddeq, Y., *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81(25), p. 4694.
- Terashima, K., Hashimoto, T., Uchnio, T., Kim, S., and Yoko, T., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1996, vol. 104, p. 1008.
- Minelly, J. and Ellison, A., Applications of Antimony-Silicate Glasses for Fiber Optic Amplifiers, *Opt. Fiber Technol.* 2002, vol. 8, p. 123.
- Kubliha, M., Soltani, M.T., Trnovcová, V., Legouera, M., Labaš, V., Kostka, P., Le Coq, D., and Hamzaoui, M., Electrical, dielectric, and optical properties of Sb_2O_3 - Li_2O - MoO_3 glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 2015, vol. 428, p. 42.
- Kubliha, M., *Investigating Structural Changes and Defects of Non-Metallic Materials via Electrical Methods*. 1st ed., Dresden: Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, 2009.
- Kalužný, J., Kubliha, M., Labaš, V., Poulain, M., and Taibi, Y., Electrical and dielectric properties of Sb_2O_3 - V_2O_5 - K_2O glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 2009, vol. 355 (37-42), p. 2031.
- Labaš, V., Poulain, M., Kubliha, M., Trnovcová, V., and Goumeidane, F., Electrical, dielectric and optical properties of Sb_2O_3 - PbCl_2 - MoO_3 glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 2013, vol. 377, p. 66.
- Castro, A., Bréhault, A., Carcreff, J., Božák, O., Kubliha, M., Trnovcová, V., Dománková, M., Šiljegović, M., Calvez, L., Labaš, V., and Le Coq, D., Lithium and lead chloride antimonate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, vol. 499, p. 66.
- Aggarwal, Ch.C., *Neural Networks and Deep Learning*, Springer; 2018, ISBN 978-3-319-94462-3.
- TIBCO Statistica, retrieved from <https://www.tibco.com/>, 2020.
- Cramer, C., Funke, K., Roling, B., Saatkamp, T., Wilmer, D., Ingram, M.D., Pradel, A., Ribes, M., and Taillades, G., Ionic and polaronic hopping in glass, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86, p. 481.
- Jonscher, A.K., *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- RossMacDonald, J., Possible universalities in the ac frequency response of dispersed, disordered materials, *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, vol. 210, p. 70.
- Day, D.E., Mixed alkali glasses—Their properties and uses, *J. Non-Crystalline Solids*, 1976, vol. 21, p. 343.
- Isard, J.O., The mixed alkali effect in glass, *J. Non-Crystalline Solids*, 1969, vol. 1, p. 235.
- Bunker, B.C., Arnold, G.W., Beauchamp, E.K., and Day, D.E., Mechanisms for alkali leaching in mixed-NaK silicate glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 1983, vol. 58, p. 295.
- Bunde, A., Ingram, M.D., and Maass, P., The dynamic structure model for ion transport in glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 1994, vol. 172-174, p. 1222.
- Bunde, A., Ingram, M.D., Maass, P., and Ngai, K.L., Mixed alkali effects in ionic conductors: a new model and computer simulations, *J. Non-Crystalline Solids*, 1991, vols. 131-133, p. 1109.
- Balasubramanian, S. and Rao, K.J., A molecular dynamics study of the mixed alkali effect in silicate glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 1995, vol. 181, p. 157.
- Tomozawa, M., Alkali ionic transport in mixed alkali glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 1993, vol. 152, p. 59.
- Cramer, C., Bruncklaus, S., Ratai, E., and Gao, New mixed alkali effect in the ac conductivity of ion-conducting glasses, *Phys. Rev. Lett.* 2003, vol. 91, p. 266601.