

В.Джакеева¹, В.М.Юров²¹Казахский НИИ водного хозяйства, Тараз;²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАДИАЦИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ**

Тепе-теңдіксіз статикалық термодинамика позициясынан қатты денелердегі ақаулар жүйесінің сыртқы әсер етушілерге (температура, қысым, жарық т.б.) жауап беру мәселесі қарастырылды. Полимерлердің радиациялық электрлік өткізгіштігінің жаңа үлгісі ұсынылды. Үлгі электрлік өткізгіштің температурадан, ақау концентрациясынан және т.б. тәуелділігін түсіндіреді. Ұсынылған модель әрі түрлі құрылымдық полимердің моделін сипаттайды. Бұл термодинамикалық өлшемдері бойынша жаңа радиациялы-тұрақты және радиациялы-сезгіш полимерлерді іздеуге мүмкіндік береді.

The question of the response of a subsystem of defects in firm bodies on external influence (temperature, pressure, light etc.) from positions of nonequilibrium statistical thermodynamics is considered. The new model of radiating electric conductivity of polymers is offered. The model explains dependence of electric conductivity of polymers on temperature, concentration of defects etc. The model describes properties of polymers of various structure. It opens prospect of search of new radiation-proof and radiation-sensitive polymers on their thermodynamic parameters.

Введение

Повышенный интерес к поведению полимерных материалов в потоках ионизирующих излучений, обозначившийся в последнее время, обусловлен широким их применением в электротехнике (конденсаторы, резисторы, кабельные изделия и т.д.), космической технике (терморегулирующие покрытия) и ядерной энергетике. При этом наряду с классической проблемой радиационной стойкости особенно актуальна проблема создания обоснованных методов прогнозирования поведения полимеров в таких условиях. Одним из наиболее перспективных и быстро развиваемых направлений научных исследований в этой области является изучение процессов накопления, релаксации и переноса зарядов, контролируемых радиационно-индуцированными изменениями электрофизических свойств полимерных диэлектриков. Вместе с тем большинство работ по исследованию радиационно-индуцированных изменений электрофизических свойств полимерных материалов посвящены исследованию гомополимеров. Практически неисследованными являются особенности радиационной электропроводности (РЭ) двухкомпонентных и, в частности, микрогетерогенных, полимерных систем. Исследование элементарных процессов переноса заряда и возбуждения, а также миграции активных частиц, определяющих РЭ в таких системах, относится к фундаментальной проблеме прямого и косвенного действия ионизирующего излучения на вещество.

В настоящей работе мы предлагаем модель, которая, на наш взгляд, может быть полезна для анализа радиационной электропроводности гетерогенных полимерных систем.

Радиационная электропроводность полимеров

В настоящее время общепринятой является негомогенная модель радиолиза вещества, согласно которой первичным актом взаимодействия ионизирующего излучения с веществом является образование ионных пар, шпор, блобов и коротких треков [1; 7]. Временная эволюция указанных ионизированных состояний определяется процессами переноса, стабилизации и рекомбинации зарядов и, в частности, их взаимной диффузией в кулоновском и внешнем электрических полях. Времена негомогенной рекомбинации зарядов определяются подвижностью и начальным распределением носителей заряда по расстояниям. При достаточно больших временах носители заряда, избежавшие комбинации, можно считать квазисвободными. Для описания дисперсионного прыжкового транспорта квазисвободных зарядов в неупорядоченных средах в литературе развиты представления теории случайных блужданий в непрерывном времени [см., напр., 2], перколяционная модель [3], а также феноменологическая квазизонная модель [4–6]. До сих пор в большинстве случаев удавалось удовлетворительно интерпретировать экспериментальные результаты по исследованию процессов накопления, переноса и релаксации квазисвободных носителей заряда в неупорядоченных и, в частности, полимерных системах на основе простых квазизонных представлений [7–9]. Согласно этим представлениям транспорт зарядов осуществляется по делокализованным состояниям и контролируется захватом

на ловушки, представляющие собой дефекты физической структуры полимера [4]. В основе этих представлений лежит система уравнений Роуза-Фаулера-Вайсберга (РФВ), описывающая процессы захвата и термического выброса квазисвободных носителей заряда. Было показано, что математический формализм такой теории применим и для случая геминальной проводимости в области времен много меньше характерного времени рекомбинации ионных пар [10, 11]. Вместе с тем в литературе отмечается, что существует достаточное количество экспериментальных фактов, которые не находят удовлетворительного объяснения в рамках этой модели. Например, в ней полностью игнорируется влияние молекулярной подвижности на процессы переноса носителей заряда. Вместе с тем в полимерах известен ряд явлений, в которых молекулярная подвижность играет определяющую роль. К ним относятся, например, радиотермолюминисценция и термостимулированная проводимость. Однако в большинстве случаев особенности, связанные с молекулярной релаксацией в полимерах, при анализе радиационно-индуцированных процессов переноса заряда не рассматривались. Хотя известно, что α - и β -релаксационные процессы являются общим свойством неупорядоченных полупроводников и диэлектриков [12].

Такая ситуация имеет физические обоснования. Известно, что энергия активации радиационной проводимости ряда полимеров значительно ниже энергии активации соответствующего релаксационного перехода. Например, для полиэтилена (ПЭ) экспериментальное значение кажущейся энергии активации РЭ при импульсном облучении составляет 0,4 эВ [13, 14], тогда как для α -процесса, происходящего в ПЭ в этой области температур (293–373 К), энергия активации равна 1,3 эВ [9]. Это означает, что характерные времена релаксации заряда много меньше времени релаксации кинетических единиц, ответственных за молекулярную подвижность, и оказывается, что молекулярная подвижность не может влиять на процессы переноса носителей заряда [9].

В последние годы для анализа радиационной электропроводности полимеров начали применять численные методы на основе синтеза новых и старых моделей [15–24]. В этих работах, в частности, разработана физико-математическая модель радиационной электропроводности полимеров, учитывающая геминальный характер проводимости на начальной стадии процесса и свободно-зарядовый биполярный механизм транспорта носителей на последующих стадиях. Создано математическое обеспечение для проведения численных расчетов кинетики радиационной электропроводности в соответствии с предложенной моделью, в том числе для произвольных временных профилей мощности дозы и температуры. Авторам удалось показать, что учет биполярности транспорта носителей заряда существенно изменяет вид кривых переходного тока по сравнению с ее отсутствием. Дозовые и отжиговые эффекты также чувствительны к биполярности транспорта носителей заряда.

Явный учет температурной зависимости частотного фактора и дисперсионного параметра позволил распространить расчеты радиационной электропроводности с помощью модели Роуза-Фаулера-Вайсберга на случай изменяющихся по времени мощности дозы и температуры. С использованием формализма r -функции и известной формулы для вероятности выживания ионных пар в жидкости был разработан полуколичественный подход для сшивания двух этапов процесса электропроводности: раннего (геминального) и последующего (свободно-зарядового), фигурирующего в модели Роуза-Фаулера-Вайсберга.

Неравновесная термодинамика дефектов в твердых диэлектриках

Мы рассмотрели вопрос отклика подсистемы дефектов в твердых телах на внешнее воздействие (температура, давление, свет и т.д.) с позиций неравновесной статистической термодинамики [25–26].

Дефекты в твердом диэлектрике (примесные ионы, радикалы и т.д.) будем рассматривать как систему невзаимодействующих частиц, погруженную в термостат. Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием дефектов с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F). Диссипативные процессы приводят к тому, что вторичное поле (отклик системы) всегда меньше первичного, вызывающего образование дефектов.

Поскольку подсистема дефектов обменивается с термостатом только энергией, то соответствующий им ансамбль частиц будет каноническим. В этом случае выражение для статистической энтропии имеет вид:

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i, \quad (1)$$

где f_i — функция распределения; k — постоянная Больцмана.

Дифференцируя (1) по времени и преобразуя, получим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (h f_i - \ln f_j) (P_{ij} f_i - P_{ji} f_j), \quad (2)$$

где P_{ij} — вероятность перехода из начального i (с энергией E_i) в возбужденное состояние j (с энергией E_j).

Для диссипативных процессов принцип детального равновесия имеет вид:

$$\frac{g_i P_{ij}}{g_j P_{ji}} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}}, \quad (3)$$

где g_i, g_j — статистические веса для уровней E_i и E_j .

Тогда (2) примет вид:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} P_{ij} (\ln f_i - \ln f_j) \left(f_i - \frac{g_i}{g_j} f_j e^{\frac{E_i - E_j}{kT}} \right). \quad (4)$$

Каноническая функция распределения:

$$f_{ij} = \frac{1}{Z} e^{-E_{ij}/kT}, \quad (5)$$

где статистическая сумма

$$Z = e^{-G/kT}, \quad (6)$$

где G — потенциал (свободная энергия) Гиббса системы термостат + система дефектов.

Положим, что неконфигурационная часть потенциала Гиббса линейно зависит от концентрации N дефектов:

$$e^{-G/kT} = \sum_N h(N), \quad (7)$$

где

$$h(N) = \omega(N) \cdot e^{-G^f/kT}, \quad (8)$$

$\omega(N)$ — статистический вес.

После громоздких, но простых вычислений нетрудно показать, что функция $h(N)$ представляет собой распределение Гаусса около равновесного значения \bar{N} с малой дисперсией, т.е.

$$h(N) = h(\bar{N}) e^{-\Delta N^2/\bar{N}}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (7), имеем:

$$e^{-G/kT} = h(\bar{N}) \sum_{\Delta N} e^{-\Delta N^2/\bar{N}}. \quad (10)$$

Для оценки суммы в (10) заменим ее интегралом

$$\sum_{\Delta N} e^{-\Delta N^2/\bar{N}} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/\bar{N}} dx = \sqrt{\pi \bar{N}}.$$

Тогда (10) принимает вид:

$$e^{-G/kT} = h(\bar{N}) (\pi \bar{N})^{1/2}. \quad (11)$$

Воспользовавшись (8) и взяв логарифм от (11), находим:

$$G/kT = -\ln \omega(\bar{N}) + \frac{G(\bar{N})}{kT} + \frac{1}{2} \ln(\pi \bar{N}), \quad (12)$$

где $G(\bar{N})$ — часть общего потенциала Гиббса, связанная с концентрацией магнитных диполей. Из оценки первого логарифмического члена следует:

$$\ln \omega(\bar{N}) = N \ln \left(1 + \frac{\bar{N}}{N} \right) + \bar{N} \ln \frac{N + \bar{N}}{N}. \quad (13)$$

Аппроксимируя логарифм в первом слагаемом правой части (13) первым членом его разложения в ряд, а второе слагаемое, выражая через потенциал Гиббса системы дефектов G^f , получим:

$$\ln \omega(\bar{N}) = \bar{N} + \bar{N} G^f / kT. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (12) и пренебрегая членом $1/2 \ln(\pi \bar{N})$ по сравнению с \bar{N} , получаем:

$$G = G(\bar{N}) - \bar{N} G^f - \bar{N} kT. \quad (15)$$

Как и выше, считая, что термодинамический потенциал $G(\bar{N})$ зависит от равновесного числа дефектов C^f линейным образом, т.е.

$$G = G^0 + \bar{N}G^f, \quad (16)$$

где G^0 — термодинамический потенциал термостата, находим:

$$G = G^0 - \bar{N}kT. \quad (17)$$

С помощью (17) выражение (6) преобразуется к виду:

$$Z = e^{-G^0/kT} e^{\bar{N}}. \quad (19)$$

Подставляя (18) в (4), находим:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} P_{ij} e^{G^0/kT} e^{-\bar{N}} e^{-E_i/kT} \left(\frac{E_j - E_i}{kT} \right) \left(1 - \frac{g_i}{g_j} e^{2\frac{E_i - E_j}{kT}} \right).$$

Пренебрегая малыми членами и заменяя в (19) сумму интегралом, получим:

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp\left\{-\frac{E_m - G^0/N}{kT}\right\}, \quad (20)$$

где ΔS — изменение энтропии в диссипативном процессе; E_m — среднее значение энергии основного состояния дефектов; τ — время релаксации.

Для функции отклика Φ системы на внешнее поле имеем

$$\Phi = \frac{F}{F + P}, \quad (21)$$

где P — вероятность диссипативного процесса и определяется (21); F определяет вероятность перехода в возбужденное состояние за счет первичного внешнего поля, причем $F = 1/\tau_p$, где τ_p — время жизни возбужденного состояния. С учетом (21) выражение (23) примет вид:

$$\Phi = \frac{1}{1 + \frac{\tau_p}{\tau} \frac{2\Delta S}{k} \exp\left(-\frac{E_m - G^0/N}{kT}\right)}. \quad (22)$$

Обозначая предэкспоненциальный множитель в (22) через C , получим:

$$\Phi = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{E_m - G^0/N}{kT}\right)}. \quad (23)$$

Новая модель радиационной электропроводности полимеров

Рассмотрим сначала гомогенный полимер, который содержит \bar{N} электронов проводимости и характеризуется термодинамическим потенциалом Гиббса G^0 .

Возникновение тока плотностью j в среде является откликом системы невзаимодействующих электронов на внешнее поле и имеет вид (23), где $C_1 = 2\Delta S k \tau_p / \tau = const$, ΔS — изменение энтропии при переходе электрона из возбужденного состояния в основное, τ — время жизни возбужденного состояния, τ_p — время релаксации, $E_m = eE$, e — заряд электрона; E — напряженность электрического поля.

После линеаризации (23) при $\Phi = j$ получаем

$$j = \frac{kT}{C_1} \frac{eE}{G^0} \cdot \bar{N}. \quad (24)$$

Когда $\bar{N} = const$, мы из (24) имеем закон Ома в дифференциальной форме:

$$j = \sigma E, \quad (25)$$

где

$$\sigma = \frac{kT}{C_1} \frac{e\bar{N}}{G^0}. \quad (26)$$

Проводимость σ связана с удельным сопротивлением ρ соотношением

$$\rho = 1/\sigma = C \cdot G^0 / e\bar{N}, \quad C = \frac{C_1}{kT}. \quad (27)$$

Константа C характеризует процесс перехода системы электронов из возбужденного состояния в основное и примерно одинакова для многих веществ. Исключение могут составлять только те вещества, где реализуются специфические механизмы рассеяния.

Таким образом, гетерогенность полимера будет сказываться на его электропроводности через энергию Гиббса G^0 . Из (27) следует, что для полимеров, у которых энергия Гиббса больше, больше и удельное сопротивление.

В качестве функции отклика возьмем носителей тока μ или запасаемую в полимере энергию при облучении S , тогда

$$\mu = a \frac{kT}{G^0} \cdot N, \quad (28)$$

$$S = b \frac{kT}{G^0} \cdot N, \quad (29)$$

где a, b — const; G^0 — энергия Гиббса кристалла; N — концентрация радиационных дефектов; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Скорость накопления дефектов определяется тангенсом наклона прямой (28) или (29):

$$v_d = \operatorname{tg} \alpha = a \frac{kT}{G^0}. \quad (30)$$

Поскольку скорость накопления дефектов характеризует радиационную стойкость полимера, то из изложенного выше следует, что радиационно-стойкими будут те полимеры, у которых энергия Гиббса будет больше по абсолютной величине.

Температурную зависимость генерации радикалов в полимере при облучении можно разделить на три стадии: первая — линейная зависимость, вторая — температурно независимая, третья — спадающая с ростом концентрации радикалов. Обсудим этот вопрос в рамках нашей модели. Действительно, энергия Гиббса зависит от температуры следующим образом:

$$G^0 = A + BT + CT^2, \quad (31)$$

где A, B, C — постоянные.

При небольших $T - A > BT + CT^2$ и из (28), (29) мы имеем линейную зависимость запасания энергии от температуры. Когда $G^0 \approx BT$, то μ и S не зависят от температуры. При больших T энергия Гиббса $G^0 \approx CT^2$ и, соответственно, μ и $S \sim 1/N$, т.е. убывают гиперболически с ростом температуры. Качественная картина температурной зависимости μ и S показана на рисунке.

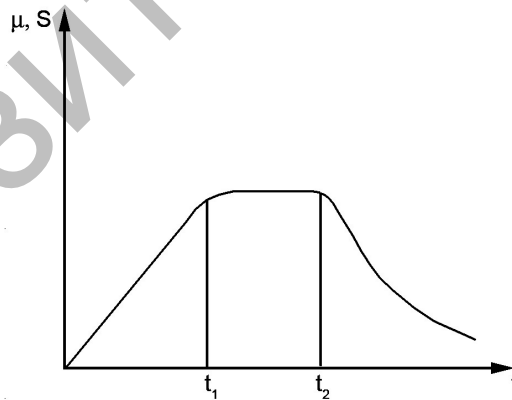


Рис. Три стадии температурной зависимости коэффициента оптического поглощения и запасаемой энергии (t , °C)

Подобно тому, как сложно зависит запасание энергии от температуры, так же сложно она зависит и от концентрации радикалов. Это обусловлено, как и в случае температуры, зависимостью энергии Гиббса от концентрации радикалов:

$$G^0 = A_1 + B_1 N + C_1 N^2. \quad (32)$$

Уравнение (32) является аналогом уравнения (31) и поэтому зависимость μ и S от концентрации дефектов подобна зависимости, показанной на рисунке, где T нужно заменить на N . Дальнейшее повышение концентрации радикалов при увеличении дозы облучения приводит к процессам их агрегации.

Заключение

Несмотря на сложный характер промежуточных стадий процесса накопления радиационных дефектов и процесса радиолиза в полимерах, существуют общие закономерности, о которых мы говорили выше. Это открывает перспективу поиска новых радиационно-стойких и радиационно-чувствительных полимеров по их термодинамическим параметрам. Термодинамический подход к процессам в чистых и активированных ионных кристаллах показал хорошее качественное и количественное согласие с экспериментальными данными [27–29].

Настоящая публикация сделана в рамках подпроекта, финансируемого в рамках СКГ, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан. Контракт № 7212/08/02/5.

Список литературы

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. — М.: Наука, 1986. — 447 с.
2. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. — М.: Химия, 1986. — 272 с.
3. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. — М.: Наука, 1986. — 296 с.
4. Вайсберг С.Э. Радиационная химия полимеров / Под ред. В.А.Каргина. — М.: Наука, 1973. — С. 376–443.
5. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. — М.: Изд-во МГУ, 1984. — 192 с.
6. Архипов В.И., Руденко А.И., Андриеш А.М. и др. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. — Кишинев: Штиинца, 1983. — 175 с.
7. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкарь В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. — М.: Наука, 1982. — 272 с.
8. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 176 с.
9. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 192 с.
10. Архипов В.И. Особенности кинетики парной рекомбинации в аморфных материалах // Физика и техника полупроводников. — 1986. — Т. 20. — № 3. — С. 556–558.
11. Тютнев А.П., Карпечин А.М., Боев С.Г. и др. Радиационная электропроводность полимеров при непрерывном облучении // Химия высоких энергий. — 1993. — Т. 27. — № 3. — С. 32–38.
12. Дзюба С.А., Цветков Ю.Д. Молекулярная подвижность в переохлажденных жидкостях и стеклах // Журнал структурной химии. — 1987. — Т. 28. — № 3. — С. 15–38.
13. Дунасов А.Ф., Саенко В.С., Тютнев А.П. и др. Особенности радиационно-импульсной электропроводности полимеров при повышенных температурах // Высокомолекулярные соединения. — 1985. — Т. 27. — № 2. — С. 295–301.
14. Тютнев А.П., Саенко В.С., Дунаев А.Ф. и др. Температурная зависимость нестационарной радиационной электропроводности полимеров // Доклады АН СССР. — 1984. — Т. 277. — № 2. — С. 424–429.
15. Ихсанов Р.Ш., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Теоретическое описание геминальной электропроводности в приближении изолированных ионных пар на основе численного решения уравнения Смолуховского // Химическая физика. — 2008. — Т. 27. — № 4. — С. 79–84.
16. Ихсанов Р.Ш., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Влияние дрейфового сдвига термализующихся электронов на кинетические характеристики геминальной электропроводности и рекомбинации // Химическая физика. — 2008. — Т. 27. — № 4. — С. 84–89.
17. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С. Теоретическое описание геминальной рекомбинации и радиационно-импульсной электропроводности полимеров в приближении вероятности выживания ионных пар // Химическая физика. — 2007. — Т. 26. — № 11. — С. 69–77.
18. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Теоретический анализ модели Роуза-Фаулера-Вайсберга // Высокомолек. соед. А. — 2006. — Т. 48. — № 11. — С. 2015–2022.
19. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Теоретический анализ модели Роуза-Фаулера-Вайсберга. Биполярная проводимость // Высокомолек. соед. А. — 2007. — Т. 49. — № 7. — С. 1279–1286.
20. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Численное моделирование отжига дозовых эффектов в радиационной электропроводности полимеров // Высокомолек. соед. А. — 2006. — Т. 50. — № 2. — С. 332–341.
21. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Особенности дозовых эффектов в радиационной электропроводности полипиромеллитимида // Высокомолек. соед. А. — 2006. — Т. 50. — № 4. — С. 659–665.
22. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С. и др. Влияние дозы на радиационную электропроводность полимеров // Химия высоких энергий. — 2007. — Т. 41. — № 6. — С. 438–443.
23. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С. и др. Теоретическое описание мгновенной компоненты радиационно-импульсной электропроводности полимеров в приближении ионно-парного механизма радиолиза // Химия высоких энергий. — 2008. — Т. 42. — № 4. — С. 266–271.
24. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С. и др. Физико-математическая модель радиационной электропроводности и электронного транспорта в полимерах // Материаловедение. — 2008. — № 5. — С. 6–14.

25. Юров В.М., Ещанов А.Н., Портнов В.С. Математические модели электропроводности твердых тел // Математическое моделирование и информационные технологии в образовании и науке: Материалы III междунар. конф. — Алматы, 2005. — Т. 1. — С. 234–237.
26. Юров В.М. Термодинамика люминесцирующих систем // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2005. — № 3(39). — С. 13–15.
27. Юров В.М. Безызлучательные процессы и фазовые переходы в кристаллах галоидов аммония // Вестн. развития науки и образования. — М.: Наука, 2008. — № 3. — С. 3–10.
28. Юров В.М. Спектры примесных ионов и фазовые переходы в кристаллах галоидов аммония // Научное обозрение. — М.: Наука, 2008. — № 3. — С. 11–17.
29. Юров В.М. Электрон-фононное, экситон-фононное взаимодействия и фазовые переходы в кристаллах галоидов аммония // Научная жизнь. — М.: Наука, 2008. — № 3. — С. 7–12.

УДК 537.311.33

О.С.Халенов, В.М.Юров

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПОЗИЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

Эксперименталдық және компьютерлік әдістердің көмегімен калий сульфатының өткізгіштігінің құрылымдық-сезімтал аумағында кіші радиусты гомолог иондардың негізгі роль ойнайтындығы көрсетілген. Сондай-ақ күкірт қышқылымен өңделген калий сульфатына аммиакпен әсер еткенде беттік өткізгіштігінің өзгеруі, оның беткі қабатында күрделі калий-аммоний сульфатының түзілуімен байланысты екендігі анықталған. Ауада H_2 , NO_2 және Cl_2 болуы кезінде көлемдік өткізгіштіктің өзгеруі, H^+ , Cl^- және NO_3^- иондарының миграциясымен байланысы, сонымен бірге тепе-теңдіксіз статистикалық термодинамиканың негізінде өткізгіштіктің ток тығыздығының формуласы алынып, оның температураның, қысымның, химиялық құрамның және басқа сыртқы және ішкі факторлардың қатты электролиттердің өткізгіштігіне әсерін бағалауға келетіндігі эксперимент жүзінде дәлелденген.

Electrophysical processes in composite connections of sulphate калия» Experimentally and a method of computer modelling it is shown, that in structurally-sensitive area the basic contribution to conductivity of kalium sulphate bring kationy-gomologi small radius. Experimentally and a method of computer modelling it is shown, that change of superficial conductivity of kalium sulphate after processing by sulfuric acid and at interaction with ammonia is caused by formation on a surface difficult kalium sulphate — ammonium. Change of volume conductivity is experimentally shown, that at presence in air H_2 , NO_2 and Cl_2 is caused by migration of ions H^+ , Cl^- and NO_3^- . On the basis of nonequilibrium statistical thermodynamics the formula for density of a current of conductivity which allows to estimate influence of temperature, pressure, a chemical compound and other external and internal factors on conductivity of firm electrolit is received.

Введение

Электрофизика диэлектрических кристаллов является классическим разделом современной физики твердого тела [1, 2]. Изучение процессов пробоя, диэлектрической релаксации, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических свойств стимулировалось развитием энергетики, передачи электроэнергии на большие расстояния, электротехники и радиотехники.

Однако середина шестидесятых годов двадцатого века ознаменовалась бурным развитием раздела физики твердого тела, связанного с исследованиями ионного транспорта. Возникло новое научное направление — физика суперионных кристаллов или, как еще принято их называть, твердых электролитов. Электропроводность твердых электролитов оказалась такой высокой, что для ее объяснения потребовалось разделение общей решетки кристаллов на две фазы: упорядоченную, состоящую из тяжелых структурных единиц, и неупорядоченную, образованную структурными единицами, обладающими высокой подвижностью [3–16].

Исследования свойств суперионных кристаллов, таких как $RbAg_4I_5$ и $\beta-Li_2SO_4$ и других, стимулировалось тем, что они нашли применение в качестве источников тока, топливных элементов, сенсоров газа и т.д. Разделение кристаллической решетки при переходе в суперионную фазу на упорядо-