

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-

ченную и неупорядоченную позволило теоретически объяснить многие свойства классических твердых электролитов, таких как, например, RbAg_4I_5 . Однако перенос разработанных модельных представлений на сульфаты щелочных металлов оказался неадекватным. Среди сульфатов щелочных металлов ионный транспорт наиболее изучен для сульфатов натрия и лития. Известно, что они являются классическими твердыми электролитами, с резко выраженной температурой фазового перехода в суперионную стадию. С другой стороны, в кристаллах сульфата калия переход в суперионную фазу осуществляется плавно, без четко выраженной температуры фазового перехода.

Объектами исследования данной работы являлись сульфат калия и композиты на его основе. Особый интерес представляет температурный диапазон, предшествующий переходу в суперионную стадию. Это так называемая структурно-чувствительная область. Понимание физических процессов в этом температурном диапазоне является базовым для разработки модельных представлений особенностей перехода в суперионную фазу данного соединения. Поскольку сульфат калия по типу химической связи и строению кристаллической решетки подобен огромному числу соединений, открывается возможность для поиска новых суперионных кристаллов.

В настоящей работе дан обзор многолетних исследований сульфата калия и его твердых растворов [17–32].

Ионная проводимость твердых электролитов

В начале 70-х годов XX столетия возникло новое направление в физике твердых электролитов, связанное с их композитными соединениями. Оказалось, что внедрение в твердый электролит химически инертных диэлектрических частиц, таких как Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 и т.д., может заметно увеличить проводимость системы. В некоторых случаях увеличение составляет 2 порядка.

Первая теория, объясняющая увеличение проводимости композитных электролитов по сравнению с чистым материалом в наиболее полном виде предложена Майером [12]. Теория основана на предположении о том, что дефекты кристаллической решетки, обуславливающие проводимость твердого электролита (межузельные ионы или вакансии), могут иметь повышенную концентрацию вблизи границы раздела твердый электролит — инертный дисперсоид. Поэтому проводимость в этой приповерхностной области будет повышена. Физическую причину увеличения концентрации дефектов вблизи поверхности Майер не объясняет на микроскопическом уровне, а подходит к проблеме чисто феноменологически.

Дудний [5], проведя численные расчеты для ряда композитных электролитов, нашел, что в некоторых случаях теория Майера требует слишком большого заряда для объяснения эффекта увеличения проводимости. Очевидно, величина заряда Q на поверхности не может быть больше, чем $N_s q$, где q — элементарный заряд, а N_s — концентрация поверхностных атомов ($N_s \gg 10^{14}$). Поэтому необходимы дополнительные предположения для объяснения увеличения проводимости таких композитов, например, существование новых высокопроводящих фаз, образующихся вблизи границы раздела электролит–дисперсоид. На настоящий момент причины увеличения проводимости композитов до конца еще не поняты.

Структура сульфата калия и технология получения твердых электролитов на его основе

Общее число соединений со структурой типа K_2SO_4 превышает 130, а число ожидаемых — 2000. Элементарная ячейка K_2SO_4 содержит четыре формульные единицы. Размеры элементарной ячейки следующие: $a = 0,5731$ нм; $b = 1,008$ нм; $c = 0,7424$ нм. Ось «с» является осью псевдогексагональной симметрии. Группа SO_4^{2-} в кристаллах сульфата калия образует жесткий тетраэдр с ионом серы в центре и ионами кислорода в вершинах.

Если рассматривать центр ячейки как начало координат, то ионы серы, калия и по два кислорода из тетраэдра SO_4 расположены на двух параллельных плоскостях отражения $(100)_{1/4}$ и $(100)_{-1/4}$. Расстояние между плоскостями: $a/2$. В тетраэдре SO_4 расстояние S–O порядка 0,15 нм. Ионы K^+ находятся в кристалле сульфата калия в двух неэквивалентных положениях K_1 и K_2 , различающихся окружением. Кристаллы сульфата калия имеют заметное преобладание повторного двойникования в виде трех компонент, взаимопроникновение которых приводит к наблюдаемой форме в виде простых гексагональных призм. $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ имеет ромбическую (псевдогексагональную) решетку с пространственной группой симметрии $D_{2h}^{16} - P_{mcn}$.

Схематическое изображение структуры типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ приведено на рисунке 1. Направление Z на рисунке совпадает с направлением оси псевдогексагональной симметрии « c ». На рисунке показано расположение атомов K_1 , K_2 и T -групп (SO_4) в двух соседних плоскостях. Упорядочение T -групп легко представить из рисунка 2. Одна из вершин каждой T -группы направлена вдоль $\pm Z$, а остальные три вершины тетраэдра SO_4 лежат в одной плоскости ($00Z$) с $Z = 0,20; 0,70; 0,30; 0,80$ при выбранном на рисунке начале координат.

Ориентация оснований T -групп в плоскости (001) одинакова в каждом из слоев катионных полиэдров и противоположна в соседних слоях. Вершина одного из тетраэдров каждого слоя направлена по $+Z$, а другого по $-Z$, так что в ячейке общее число T -групп, обращенных по Z и $-Z$, одинаково.

Для $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ центры тетраэдрических групп находятся в положениях $(0,25 \pm 0,02)c$ и $(0,75 \pm 0,02)c$. Среди ближайших соседей того же тетраэдра ($Z = 0,77$) два «смотрят» вверх, а четыре — вниз, а у другого тетраэдра ($Z = 0,23$), с вершиной вниз, четыре соседа направлены вверх, а два вниз. Следующие по дальности соседи рассматриваемой T -группы тоже разнонаправлены вдоль Z . И лишь третьи соседи на расстояниях $\pm Z$ от рассматриваемого тетраэдра расположены тождественно во всех колонках вдоль Z . Считается, что такое сложное расположение тетраэдров вдоль Z свидетельствует о конкуренции взаимодействий $J_1; J_2; J_3$ в исходной высокотемпературной фазе $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ из которой при понижении температуры изменением ориентации T -групп формируется $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ фаза.

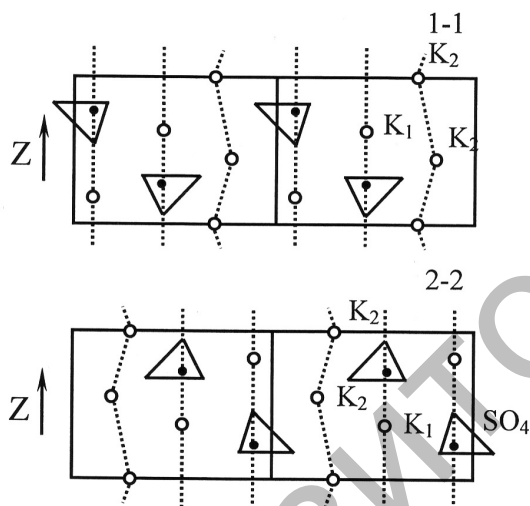


Рис. 1. Схематическое изображение структуры $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Расположение атомов K_1 , K_2 и T -групп в двух соседних плоскостях

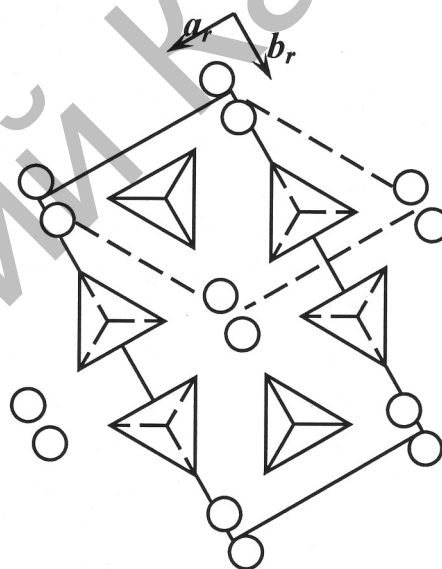


Рис. 2. Структура $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$

Выращивание кристаллов K_2SO_4 осуществлялось на созданной нами установке методом изотермического испарения при температуре 50°C .

Для кристаллов K_2SO_4 при росте из водных растворов характерными формами являются $\{010\}; \{110\}; \{011\}; \{001\}; \{100\}; \{130\}; \{111\}; \{112\}$; и $\{021\}$, причем последняя преобладает.

Для измерения электропроводности кристаллов использовалась трехэлектродная схема с охраняемым кольцом. Напыление алюминиевых и медных электродов производилось на установке ВУП-5 при остаточном давлении 10^{-4} мм рт. ст. Кольцевой и центральный электроды напылялись на кристалл через специальную маску с двух точечных испарителей, либо с одного неточечного испарителя через маску. За один этап напыления получали сплошной замкнутый кольцевой электрод сложной формы. Достоинством данного способа являются:

- для получения сложной формы замкнутого электрода нет необходимости перемещать маску по поверхности кристалла, использовать поэтапно разные маски;
- многократное использование одной маски благодаря хорошему сохранению ее формы;
- возможность напыления на нагретую до $200\text{--}500^\circ\text{C}$ подложку (на нагретый кристалл);

- использование для изготовления маски материалов, имеющих достаточную для механической обработки прочность, широкое распространение их и низкую себестоимость;
- простая технология изготовления маски;
- простота восстановления исходной формы маски;
- изготовление масок практически любого размера.

Для приготовления керамик K_2SO_4 и $MgSO_4$ смесь заданного состава сначала в течение 0,5 часа выдерживалась при температуре выше температуры плавления, затем охлаждалась до комнатной температуры. После этого полученный материал размалывался в агатовой ступке и из полученного порошка прессовались таблетки при давлении 2 т/см^2 . Далее все таблетки спекались при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов.

Для приготовления керамик K_2SO_4 и $BaSO_4$ брались реактивы марки «х.ч.», размалывались по отдельности в агатовой ступке, затем в заданном соотношении ссыпались в пробирку и тщательно перемешивались. Из полученного порошка прессовались таблетки диаметром 11 мм толщиной 2–3 мм в стальной прессформе при давлении 2 т/см^2 . Таблетки спекались при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 24 часа на воздухе.

Смешанные керамики K_2SO_4 и Li_2SO_4 прессовались и спекались при $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Были приготовлены таблетки состава $97 \% K_2SO_4 + 3 \% Li_2SO_4$ и чистые Li_2SO_4 .

Керамики K_2SO_4 –KBr готовились из реактива марки «о.с.ч.» без перекристаллизации. Порошки K_2SO_4 и KBr размалывались по отдельности в агатовой ступке в течение 5–10 минут. Затем составлялась смесь этих порошков в заданной весовой пропорции, которая снова размалывалась. После этого в стальной прессформе из полученного порошка прессовались таблетки при комнатной температуре при давлении 2 т/см^2 . Таблетки KBr спекались при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$, а таблетки, состоящие из K_2SO_4 с примесью KBr (содержание KBr 10 %), спекались при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Спекание таблеток осуществлялось в муфельной печи на воздухе в течение 40 часов. Большая разность температур плавления материалов создает определенные трудности при спекании таблеток. Спекание при высокой температуре приводит к выплавлению KBr из таблетки, которая становится в результате очень пористой и непрочной. Спекание же при низкой температуре неэффективно, потому что очень мала скорость диффузии в K_2SO_4 , и таблетка не пропекается до необходимой степени механической прочности. Неспеченные таблетки мало пригодны для практического применения. Эксперимент показал, что при содержании KBr = 10 % (весовых) удастся найти компромиссный вариант технологии, приводящий к таблеткам, перспективным с точки зрения практического применения.

Наиболее эффективным методом определения поверхностных состояний керамик является метод измерения адмиттанса на слабом переменном сигнале. Однако аппаратура заводского изготовления не удовлетворяла нас по различным причинам, таким как, например, малый диапазон допустимых частотных измерений или большая величина прикладываемого к образцу сигнала и т.д. Поэтому нами разработаны две схемы измерения адмиттанса. Опыт работы со второй схемой показал, что при измерении ёмкостей от 10 пФ до 10^4 пФ и тангенсах δ от 10 до 0,1 в диапазоне частот от 20 Гц до 100 кГц точность измерений не хуже 3 %.

Нами разработано и изготовлено электронное устройство для автоматического поддержания исследуемых образцов в режиме заданной постоянной ёмкости. Создана также универсальная установка для исследования электрофизических характеристик переходного слоя металл-диэлектрик.

Приведённые в настоящем обзоре экспериментальные данные и конструкторские разработки позволили методически правильно произвести измерения электрических характеристик синтезированных керамик и кристаллов.

Электрофизические характеристики чистых и активированных кристаллов сульфата калия и керамик на его основе

Мы провели измерения вольт-амперных характеристик неактивированного монокристалла K_2SO_4 при $83 \text{ }^\circ\text{C}$ и $130 \text{ }^\circ\text{C}$ при наложении внешнего электрического поля вдоль разных кристаллографических направлений, которые определялись на установке ДРОН-УМ1. Измерения проводились в перпендикулярном кристаллографической грани (021) направлению и вдоль двух взаимно перпендикулярных направлений в плоскости исходной грани.

Результаты измерений приведены на рисунке 3. Из рисунка видно, что в интервале приложенных напряжений вольт-амперные характеристики линейны.

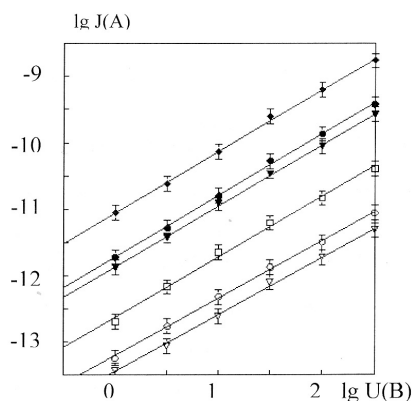


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика кристалла K_2SO_4 вдоль разных направлений

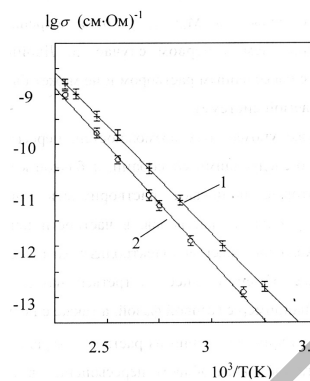


Рис. 4. Аррениусовские зависимости удельной объемной проводимости кристаллов вдоль направления c : 1 — кристалл K_2SO_4 ; 2 — кристалл $K_2SO_4 \cdot Cu^{2+}$ ($7 \cdot 10^{-3}$ ppm)

Анизотропия проводимости наблюдается при разных температурах. При температуре $130^\circ C$ вольт-амперные характеристики сульфата калия, измеренные вдоль разных направлений, практически параллельны в пределах доверительного интервала измерений. Отношение электропроводности вдоль разных кристаллографических направлений из этих данных составляет $3,3 : 1,7 : 1$, что хорошо согласуется с теоретическими результатами.

Вольт-амперные характеристики неактивированного кристалла K_2SO_4 , измеренные при $83^\circ C$, также линейны и практически параллельны таковым при $130^\circ C$. Отношение электропроводности вдоль разных направлений при 150 В составляет $3,2 : 1,6 : 1$. Следовательно, отношение проводимости вдоль разных кристаллографических направлений практически не зависит от температуры. Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что электропроводность сульфата калия в температурной области до $350^\circ C$ определяется одним доминирующим механизмом, который является структурно-чувствительным. Он связан с прыжковой диффузией ионов. Частотный фактор и энергия активации перескока, которые определяют вероятность этого процесса, слабо зависят от ориентации, приложенного напряжения и температуры. Это следует из параллельности вольт-амперных характеристик.

Хорошее согласие экспериментальных и теоретических результатов по анизотропии проводимости сульфата калия позволяет утверждать, что механизм переноса заряда в данном соединении — это миграция ионов по междоузлиям в низкотемпературной области. Миграция катионных вакансий является основным механизмом собственной высокотемпературной проводимости.

На рисунке 4 приведены зависимости удельной объемной проводимости кристаллов K_2SO_4 и $K_2SO_4 \cdot Cu^{2+}$. Из рисунка 4 видно, что примесные ионы меди слабо влияют на проводимость монокристалла сульфата калия. Энергия активации проводимости чистого кристалла K_2SO_4 составляет $0,8$ эВ, а $K_2SO_4 \cdot Cu^{2+}$ — $0,82$ эВ.

Для кристалла на рисунке 4 концентрация примесных ионов двухвалентной меди составляет $7 \cdot 10^3$ ppm. Следовательно, в кристалле имеется такое же количество дополнительных катионных вакансий. Простые оценки показывают, что это существенно больше количества равновесных дефектов Шоттки в данном температурном интервале. Однако наблюдаемые изменения в проводимости не соответствуют изменениям в количестве катионных вакансий. Из классической теории следует, что электропроводность пропорциональна концентрации носителей. Следовательно, при активации сульфата калия ионами меди величина электропроводности должна увеличиться на порядки, что не происходит.

При активации сульфата калия ионами двухвалентной меди проводимость, наоборот, уменьшается. Это объясняется, если предположить, что в изучаемом температурном диапазоне проводимость в сульфате калия определяется миграцией междоузельных катионов. Появление дополнительных вакансий приводит к уменьшению их концентрации.

Для проверки полученного результата были выращены монокристаллы сульфата калия с гетеро-валентными примесными анионами: Br^- , Γ^- и NO_3^- .

Сравнение результатов измерения проводимости кристаллов с гетеровалентными примесными катионами или анионами показывает:

- по абсолютной величине проводимости всех исследованных кристаллов близки во всем температурном диапазоне 20–250°C;
- энергия активации проводимости для всех кристаллов практически одинакова и равна 0,8 эВ.

Как показано выше, исследованный температурный диапазон попадает в структурно-чувствительную область. Вклад в проводимость кристаллов в структурно-чувствительной области могут дать либо катионные вакансии, либо междоузельные ионы. В качестве последних могут быть ионы калия и ионы катионов-гомологов малого радиуса, следы которых всегда имеются в изучаемом соединении. Анализ различных механизмов проводимости исследованных кристаллов показал, что наиболее вероятной причиной незначительного вклада катионных вакансий является их малая подвижность в изучаемом температурном диапазоне.

На рисунке 5 представлены температурные зависимости логарифма удельной проводимости таблеток сульфата калия, сульфата лития и калий-литий сульфата. В последней таблетке содержание сульфата лития составляет 3 %. Из рисунка видно, что удельная проводимость сульфата калия почти на порядок меньше, чем у сульфата лития. Добавление 3 % Li_2SO_4 в K_2SO_4 приводит к возрастанию измеряемого параметра почти в три раза.

Для оценки влияния фазы сульфата лития на проводимость композитной таблетки мы построили монте-карловскую модель и оценили порог протекания тока по фазе соли лития. В основу модели положили хорошо известную в теории перколяции решетку Бете. В предположении, что гранулы фаз имеют шарообразную форму одинакового радиуса и плотно упакованы, получаем, что каждый узел решетки имеет четыре связи в направлении распространения процесса. При толщине таблетки 2 мм и радиусе шаров 5 мкм получено, что порог протекания тока по фазе Li_2SO_4 составляет 0,3, т.е. при 30 %-ном содержании сульфата лития удельная проводимость композитной таблетки должна совпадать с таковой для чистого Li_2SO_4 . В данной модели единственным подгоночным параметром является радиус шаров. Их выбор в 5 мкм является разумным для порошков, перетертых в агатовой ступке.

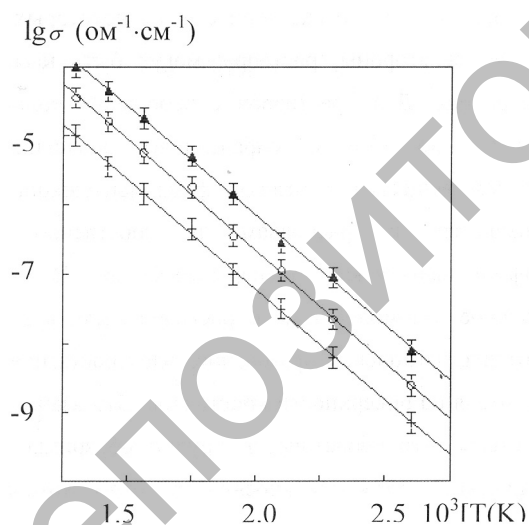


Рис. 5. Аррениусовские зависимости удельной проводимости таблеток 1 — K_2SO_4 ; 2 — 97 % K_2SO_4 +3 % Li_2SO_4 ; 3 — Li_2SO_4 (мольные проценты)

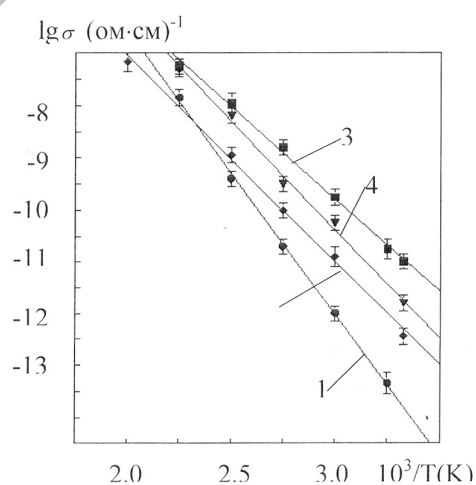


Рис. 6. Аррениусовские зависимости удельных объемных проводимостей кристаллов $\text{K}_2(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CrO}_4)_x$: 1 — $x = 4,9 \cdot 10^{-4}$; 2 — $x = 1,9 \cdot 10^{-3}$; 3 — $x = 3 \cdot 10^{-2}$; 4 — $x = 1$

Экспериментально установлено, что удельная проводимость композитного образца практически равна удельной проводимости сульфата лития при его содержании порядка 35 %. Данный результат хорошо согласуется с результатом, полученным на компьютерной модели. Некоторое расхождение мы связываем с тем, что в реальной таблетке имеются поры и не всегда каждый узел имеет указанное число связей.

K_2SO_4 образует непрерывный ряд твердых растворов с K_2CrO_4 . Результаты по измерению объемной проводимости $\text{K}_2(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CrO}_4)_x$ приведены на рисунке 6. Они показывают, что активированные кристаллы K_2SO_4 имеют объемную проводимость большую, чем чистый сульфат калия. Это связано с

уменьшением энергии активации. С увеличением содержания сложного примесного аниона CrO_4^{2-} в решетке K_2SO_4 энергия активации уменьшается. Очевидно, что сами хроматные анионы не могут мигрировать по кристаллической решетке и вносить вклад в проводимость. Их ионный радиус больше, чем ионный радиус сульфатного аниона. Следовательно, увеличение концентрации ионов CrO_4^{2-} в решетке K_2SO_4 должно вести к накоплению упругих деформаций. Это приводит к возникновению анионных вакансий. Вся совокупность имеющихся экспериментальных данных показывает, что анионные вакансии не вносят вклада в проводимость сульфата калия. Следовательно, предположение о миграции катионов через анионные вакансии не имеет достаточных оснований. Наблюдаемое влияние на проводимость хроматных анионов в решетке сульфата калия можно объяснить на основании нашего предположения о миграции катионов-гомологов малого радиуса. Анионные вакансии должны способствовать возникновению новых путей для движения ионов малого радиуса. Следовательно, уменьшение энергии активации и увеличение проводимости кристаллов $\text{K}_2(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CrO}_4)_x$ является отражением факта возникновения новых путей миграции ионов.

Другим соединением, который изоморфен сульфату калия, является сульфат аммония. Эти соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов. Мы исследовали проводимость кристаллов вида $\text{K}_{2(1-x)}(\text{NH}_4)_{2x}\text{SO}_4$.

На рисунке 7 приведены измеренные нами вольт-амперные характеристики кристаллов $\text{K}_{2(1-x)}(\text{NH}_4)_{2x}\text{SO}_4$ различного стехиометрического состава при комнатной температуре. Видно, что увеличение содержания ионов аммония в решетке сульфата калия приводит к росту проводимости.

Очевидно, что рост проводимости при активации кристаллов ионами аммония может быть связан только с уменьшением энергии активации. В измеренном диапазоне электрических полей вольт-амперные характеристики параллельны. Однако отношения плотностей тока в измеренном диапазоне электрических полей составляет в среднем 1 : 4,6 : 20, тогда как отношение содержания ионов NH_4^+ — 1 : 3,3 : 8,3. С одной стороны, проводимость качественно коррелирует с концентрацией примесных катионов, с другой — нет количественной корреляции. Это позволяет утверждать, что сами ионы аммония непосредственно не вносят вклада в проводимость. Их вклад является косвенным.

Сопоставление результатов по влиянию анионных и катионных примесных ионов на проводимость сульфата калия показывает, что их наличие приводит к одному — уменьшению энергии активации. С одной стороны, это связано с образованием анионных или катионных вакансий, с другой — возникновение вакансий разной природы приводит к одному результату. Таким образом, совокупность экспериментальных результатов по исследованию проводимости сульфата калия, активированного ионами двухвалентных металлов, гетеровалентных и изовалентных анионов и ионами аммония, позволяет утверждать, что в структурно-чувствительной области проводимость связана с катионами-гомологами малого радиуса.

Для изучения вклада катионов малого радиуса в проводимость сульфата калия мы синтезировали таблетки $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$. Сульфаты калия и магния имеют близкие температуры плавления, 1069 °C и 1127 °C соответственно. Чтобы отработать технологию приготовления таблеток различного состава, мы провели цикл измерений по определению температуры плавления смеси сульфатов калия и магния. На рисунке 8 приведена полученная нами зависимость температуры плавления от состава смеси. Видно, что минимальная температура плавления лежит около 650 °C. Поэтому для приготовления таблеток смесь $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$ заданного состава сначала выдерживалась в течение получаса при температуре выше температуры плавления. После охлаждения полученный материал перемалывался в агатовой ступке.

Из полученного порошка прессовались и спекались образцы. Аррениусовские зависимости проводимости таблеток $\text{K}_{2(1-x)}\text{Mg}_x\text{SO}_4$ приведены на рисунке 9. Видно, что проводимость изученных таблеток хорошо описываются прямыми. На рисунке 10 приведены зависимости проводимости таблеток от содержания сульфата магния при разных температурах. Получено, что по мере роста концентрации ионов Mg^{2+} проводимость уменьшается и достигает минимума при 10 %. Далее она растет и достигает максимума при 30 % содержания сульфата магния в исходной смеси. Подобное поведение проводимости связано с тем, что возникающие катионные вакансии заполняются междуузельными катионами. Увеличение проводимости обусловлено тем, что исчерпывается концентрация междуузельных катионов и увеличивается концентрация катионных вакансий. Из рисунка 10 видно, что в локальном максимуме проводимость таблетки $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$ меньше, чем проводимость чистого сульфата калия.

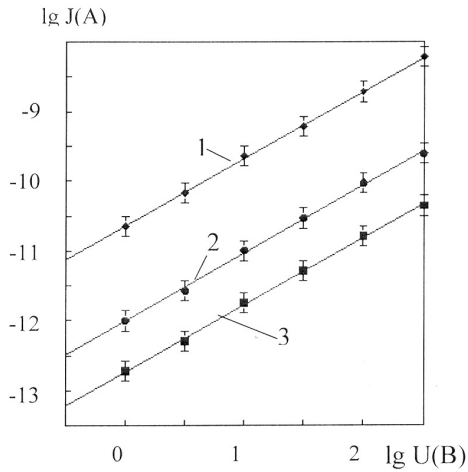


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика смешанных кристаллов $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4$: 1 — 75 % K_2SO_4 + 25 % $(NH_4)_2SO_4$; 2 — 90 % K_2SO_4 + 10 % $(NH_4)_2SO_4$; 3 — 97 % K_2SO_4 + 3 % $(NH_4)_2SO_4$

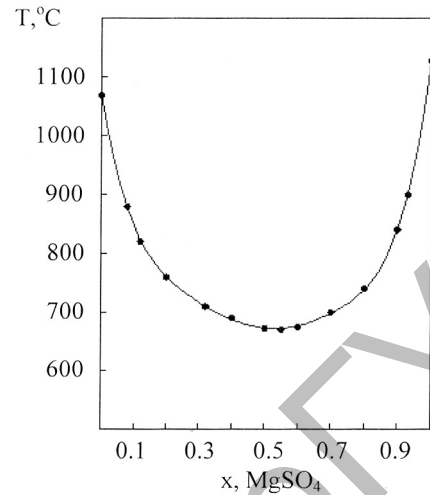


Рис. 8. Зависимость температуры плавления $K_{2(1-x)}Mg_xSO_4$ от x

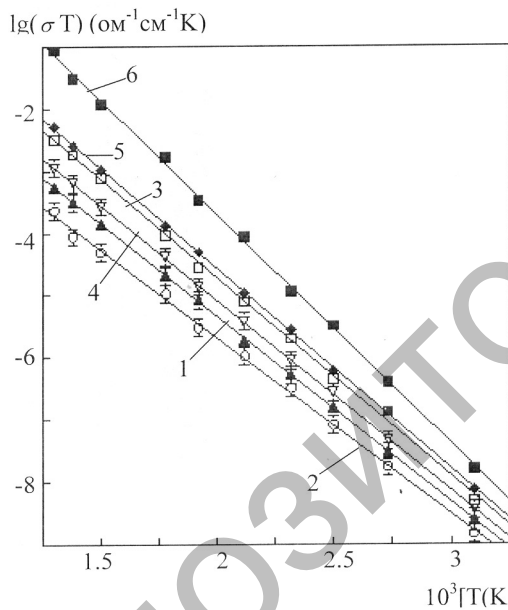


Рис. 9. Аррениусовские зависимости электропроводности таблеток $K_{2(1-x)}Mg_xSO_4$: 1 — $x = 0,13$; 2 — $x = 0,38$; 3 — $x = 0,59$; 6 — $x = 1$; 4 — $x = 0,77$; 5 — $x = 0,92$

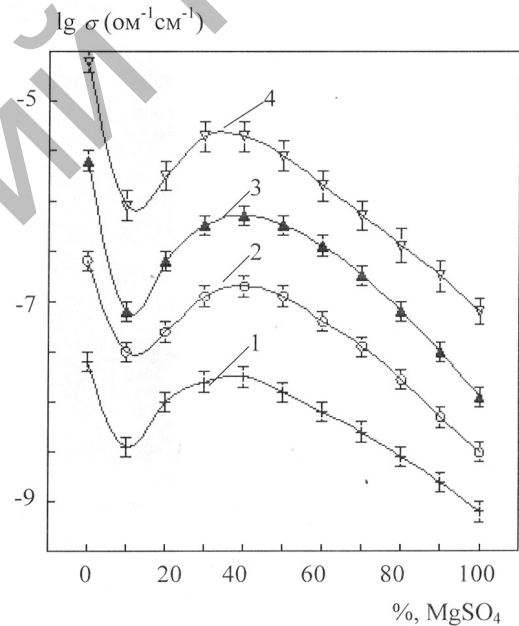


Рис. 10. Зависимость удельной проводимости таблеток $K_{2(1-x)}Mg_xSO_4$ от процентного содержания $MgSO_4$ (мольные проценты) при разных температурах: 1 — 200 °C; 2 — 300 °C; 3 — 400 °C; 4 — 500 °C

Таким образом, получается, что увеличение концентрации катионных вакансий не приводит к возрастанию проводимости. Это противоречит утверждению, что проводимость в сульфатах связана с миграцией вакансий. Достаточно сложный вид зависимостей на рисунке 10, на наш взгляд, связан с рядом факторов.

Уменьшение проводимости при активации матрицы двухвалентными катионами показывает роль в переносе тока междуузельных катионов. Появление дополнительных катионных вакансий приводит к их исчезновению. Когда их концентрация исчерпана, увеличение количества вакансий облегчает миграцию катионов-гомологов малого радиуса. Дальнейшее уменьшение проводимости

таблеток K_2SO_4 – $MgSO_4$ с увеличением содержания сульфата магния объясняется нами возникновением микрофаз $MgSO_4$, проводимость которого меньше, чем у сульфата калия.

Взяв за основу решетку сульфата калия, мы провели монте-карловское моделирование распределения ионов магния. В основу модели положили, что вероятность заполнения катионного узла ионом калия и магния пропорциональны их концентрации. Дополнительно было предположено, что при заполнении катионного узла ионом магния в любом соседнем катионном узле образуется вакансия. Моделирование проводилось на блоке, содержащем 1500 катионных узлов. Получено, что при содержании 25–27 % ионов магния фаза сульфата калия не образует «бесконечного» кластера, т.е. ток не течет только по фазе K_2SO_4 . Данный результат очень хорошо согласуется с положением максимума на кривой зависимости проводимости системы K_2SO_4 – $MgSO_4$ от содержания сульфата магния.

*Влияние внешней среды на электрофизические свойства
композигов на основе сульфата калия*

Выбор системы K_2SO_4 – $BaSO_4$ обусловлен тем, что твердые электролиты на их основе не растворимы в кислотных и щелочных средах. Получаемые на основе этих соединений керамики механически более прочные, чем описанные выше.

На рисунке 11 показана кинетика изменения сопротивления для таблеток сульфата бария. Температура измерения 20 °С. Видно, что при напуске «сухого» воздуха в измерительную камеру сопротивление растет и достигает насыщения через 360 с. При напуске в систему «влажного» воздуха сопротивление уменьшается. Насыщение достигается через 450 с.

На рисунке 12 приведены аналогичные кривые для различного содержания в керамиках сульфата бария. Отметим, что кинетика образцов аналогична приведенной на рисунке 11, только абсолютное значение сопротивлений меньше, чем у чистого сульфата бария.

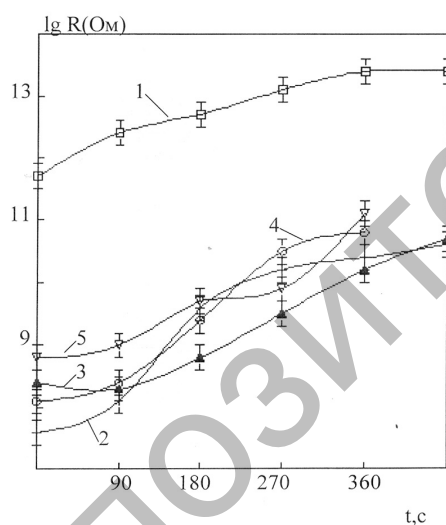


Рис. 11. Кинетика изменения сопротивления таблеток $K_{2(1-x)}Ba_xSO_4$ при напуске в измерительную камеру сухого воздуха. 1 — $x = 1$; 2 — $x = 0,05$; 3 — $x = 0,2$; 4 — $x = 0,4$; 5 — $x = 0,6$. Температура 20 °С

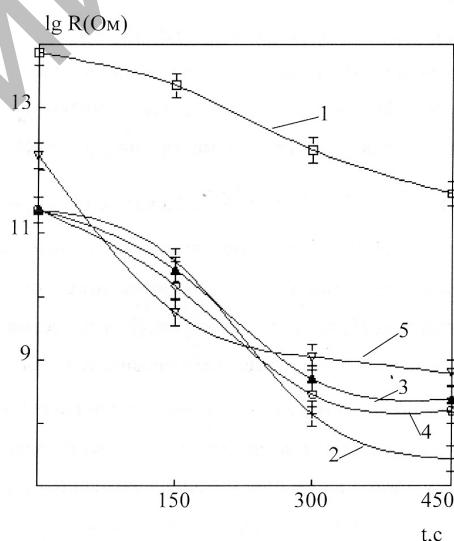


Рис. 12. Кинетика изменения сопротивления таблеток $K_{2(1-x)}Ba_xSO_4$ при напуске в измерительную камеру влажного воздуха: 1 — $x = 1$; 2 — $x = 0,05$; 3 — $x = 0,2$; 4 — $x = 0,4$; 5 — $x = 0,6$. Температура 20 °С

Из приведенных результатов видно, что все керамики имеют проводимость, чувствительную к влажности воздуха. По мере роста содержания сульфата калия чувствительность к влаге у керамик возрастает. Для $BaSO_4$ получено, что при смене атмосферы в измерительной камере за 6 минут сопротивление меняется на два порядка. Для керамик состава $K_{1,95}Ba_{0,05}SO_4$ за такой же период сопротивление меняется на 4 порядка. Сульфат бария в воде не растворяется. Поэтому можно предположить, что чувствительность $BaSO_4$ к влажности обусловлена диссоциацией воды в порах таблетки аналогично полупроводниковым влажочувствительным керамикам.

При введении сульфата калия появляется дополнительный канал возрастания тока с влажностью, связанный с растворением K_2SO_4 в пленке воды, адсорбированной в порах таблетки. При

этом K_2SO_4 диссоциирует на ионы K^+ и SO_4^{2-} . Эти ионы и дают основной вклад в проводимость керамики во влажной атмосфере. Приведенные выше результаты позволяют отделить вклад в проводимость керамики, связанный с протонной проводимостью воды, диссоциированной на ионах SO_4^{2-} в порах таблетки, от электропроводности жидкого электролита $K_2SO_4-H_2O$, образованного в пленке адсорбированной воды. Последний вклад, как можно видеть из рисунках 11–12, на два порядка выше.

На рисунке 13 приведены частотные зависимости эквивалентных емкостей и проводимостей сульфата калия в атмосфере воздуха при разных температурах. Температурный диапазон измерений ограничен снизу таким образом, чтобы влажность воздуха не оказывала существенного влияния.

Как известно, импеданс параллельной RC-цепочки определяется по формуле

$$Z = \frac{R}{1 + i\omega\tau},$$

где $\tau = RC$. Из данных рисунка 13 легко рассчитать, что для всех частот и температур для таблеток K_2SO_4 значение $\omega\tau \approx 10^{-2}-10^{-1}$. Следовательно, на переменном сигнале в выбранном частотном и температурном диапазонах измеряется истинная проводимость таблетки, связанная с перемещением зарядов на значительные расстояния.

Адмиттанс чистых таблеток $BaSO_4$ измерить не удалось вообще ввиду его малости — ниже предела чувствительности нашей схемы. На рисунке 14 приведены результаты измерения эквивалентной емкости и проводимости для керамик $K_{2(1-x)}Ba_xSO_4$ с напыленными алюминиевыми электродами при $x = 0,2$. Видно, что качественно результаты согласуются с результатами, полученными для сульфата калия. Если сравнить объемные проводимости смешанных таблеток, измеренных на постоянном и переменном сигналах, можно сделать вывод, что лимитирующим фактором проводимости при высоких температурах являются приэлектродные процессы.

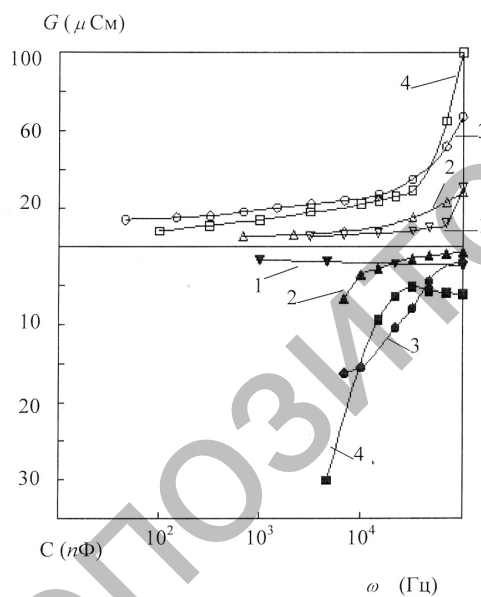


Рис. 13. Зависимость эквивалентной емкости и проводимости таблетки K_2SO_4 от частоты. Электроды алюминиевые, напыленные. Толщина таблетки 2,45 мм: 1 — 325 °C; 2 — 375 °C; 3 — 425 °C; 4 — 475 °C

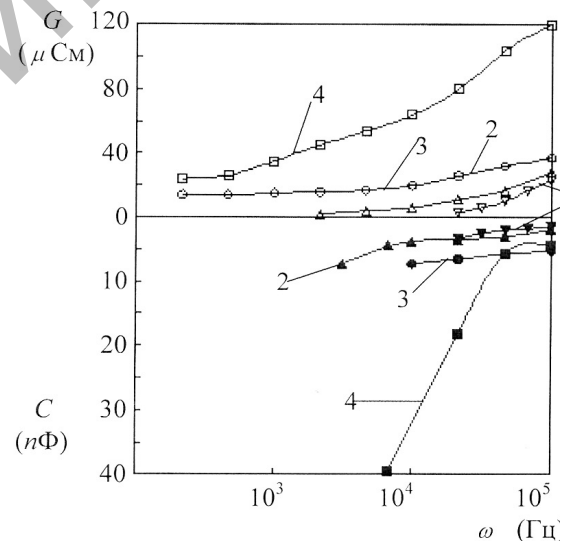


Рис. 14. Зависимость эквивалентной емкости и проводимости таблетки $K_{2(1-x)}Ba_xSO_4$ от частоты. Электроды алюминиевые, напыленные. Толщина таблетки 2,35 мм: $x = 0,2$. 1 — 325 °C; 2 — 75 °C; 3 — 425 °C; 4 — 475 °C

Отметим, что эквивалентная емкость при увеличении содержания в таблетке сульфата бария уменьшается в области более низких частот. Это связано с физическими свойствами сульфата бария.

Неравновесная статистическая термодинамика кристаллов с дефектами

Дефекты кристалла мы рассматривали 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 вероят-

ностью F). Поскольку подсистема дефектов обменивается с термостатом только энергией, то соответствующий им ансамбль частиц будет каноническим.

В результате для функции отклика мы получили:

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

где τ_p — время жизни возбужденного состояния; ΔS — изменение энтропии в диссипативном процессе; E_m — среднее значение энергии основного состояния дефектов; τ — время релаксации; G^0 — потенциал (свободная энергия) Гиббса.

Рассмотрим сначала гомогенную изотропную среду, которая 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 (1), где $E_m = eE$, e — заряд электрона, E — напряженность электрического поля. После линеаризации (1) при $\Phi = j$ получаем

$$j = \frac{kT}{C_1} \frac{eE}{G^0} \cdot \bar{N}. \quad (2)$$

Когда $\bar{N} = const$, мы из (2) имеем закон Ома:

$$j = \sigma E, \quad (3)$$

где

$$\sigma = \frac{kT}{C_1} \frac{e\bar{N}}{G^0}. \quad (4)$$

Проводимость σ связана с удельным сопротивлением ρ соотношением

$$\rho = 1/\sigma = C \cdot G^0 / e\bar{N}, \quad C = \frac{C_1}{kT}. \quad (5)$$

Таким образом, гетерогенность твердых растворов будет сказываться на ее электропроводности через энергию Гиббса G^0 .

В аррениусовских координатах из (1) мы получаем прямые для электропроводности (см., напр., рис. 9), что подтверждает справедливость предложенной модели.

Соотношение (4) позволяет прогнозировать величину проводимости твердого раствора путем изменения его компонент, поскольку энергия Гиббса является величиной аддитивной.

Заключение

Если теперь подытожить приведенные выше результаты исследований, то можно сделать следующие основные выводы:

- экспериментально и методом компьютерного моделирования показано, что в структурно-чувствительной области основной вклад в проводимость сульфата калия вносят катионы-гомологи малого радиуса;
- экспериментально и методом компьютерного моделирования показано, что изменение поверхностной проводимости сульфата калия после обработки серной кислотой и при взаимодействии с аммиаком обусловлено образованием на поверхности сложного калий-аммоний сульфата;
- экспериментально показано, что изменение объемной проводимости при наличии в воздухе H_2 , NO_2 и Cl_2 обусловлено миграцией ионов H^+ , Cl^- и NO_3^- по междоузлиям;
- на основе неравновесной статистической термодинамики получена формула для плотности тока проводимости, которая позволяет оценить влияние температуры, давления, химического состава и других внешних и внутренних факторов на проводимость и плотность поверхностных состояний твердых электролитов.

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. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. — М.—Л.: Изд-во технико-теоретической литературы, 1949. — 736 с.
2. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. — М.: Изд-во иностр. Лит., 1962. — 224 с.
3. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. — М.: Наука, 1977.

4. *Вест А.* Химия твердого тела, теория и приложения. — М.: Мир, 1988. — 336 с.
5. *Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И.* Суперионные проводники. — М.: Наука, 1992. — 288 с.
6. *Jacobs K.T., Rao R.B.* A solid state probe for SO₂/SO₃ based Na₂SO₄-I electrolyte // J. Electrochem. Soc. — N. II. — P. 1842–1847.
7. *Ganthier M., Bellmare R., Bellanger A.* Progress in the development of solid-state sulphate detectors for sulfur oxides // J. Electrochem. Soc. — 1981. — Vol. 128. — N. 2. — P. 371–378.
8. *Worrel W.L., Liu O.O.* A new sulfur dioxide sensor using- a novel two-phase solid-sulfate electrolytes // J. Elektroanal. Chem. — 1984. — Vol. 168. — P. 355–362.
9. *Bjorn Heed, Bin Zhu Bengi, Eric Hollander, Arnold Lunden.* Proton conductivity in full cells with solid sulphate electrolytes // Solid State Ionics. — 1991. — Vol. 46. — P. 121–125.
10. *Wagner J.B.* Transport in compounds containing a dispersed second phase // Mater, res. bull. — 1980. — Vol. 15. — N. 12. — P. 1691–1701.
11. *Jow T., Wagner J.B.* The effect of dispersed alumina particles on the electrical conductivity of cuprous chlorides // J. Electrochem. Soc. — 1979. — Vol. 126. — N. II. — P. 1963–1972.
12. *Major J.* Surface induced effects in the Space charge region and the enhancement of ionic conductivity of two-phase systems // Phys. Status Solidi. — 1984. — Vol. b123. — N. 1. — P. K89-K91.
13. *Krandar A.K., Wagner J.B.* Electrical conductivity of the two-phase AgCl-Al₂O₃ System // Extended abstract. Elektrochem. Soc. — May, 1983. — N. 833.
14. *Nakamura O., Goodenough J.B.* Conductivity enhancements of lithium bromide monooxy drate by Al₂O₃ particles // Solid State ionics. — 1982. — Vol. 7. — P. 119–123.
15. *Shahi K., Wagner J.B.* Ionic conductivity and thermoelectrical power of pure and Al₂O₃ dispersed AgI // J. Electrochem. Soc. — 1981. — Vol. 128. — N. 1. — P. 6–13.
16. *Liang C.C.* Conduct ion characteristics of lithium iodide-aluminum oxide solid elektrolytes // J. Electrochem. Soc. — 1973. — Vol. 120. — N. 10. — P. 1289–1292.
17. *Меерсон Е.Е., Халенов О.С.* Влияние отжига и рентгеновского облучения на электропроводность смешанных кристаллов K_{2-x}(NH₄)_xSO₄ // Радиационные дефекты в твердых телах: Сб. науч. тр. КарГУ. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1989. — С. 59–64.
18. *Меерсон Е.Е., Нургалиев Б.З., Халенов О.С., Юров В.М.* Электропроводность кристаллов K₂SO₄ вдоль разных кристаллографических граней // Физика твердого тела и новые области ее применения: Материалы II Респ. конф. (15–17 мая 1990 г.). -Караганда: УТ «ОФСЕТ» цех КарГУ, 1990. — С. 231.
19. *Меерсон Е.Е., Халенов О.С.* Влияние серной кислоты и аммиака на электропроводность кристаллов сульфата калия // Деп. в КазНИИТИ. 1990 г. Справка № 3058.
20. *Меерсон Е.Е., Халенов О.С.* Влияние влажности на электропроводность таблеток K₂SO₄-KBr // Деп. в КазНИИКИ. 1992 г. Справка № 3692-Ка92.
21. *Меерсон Е.Е., Халенов О.С.* Композитные твердые электролиты на основе K₂SO₄ // Диэлектрики-93: Тез. док. Российской науч.-техн. конф. по физике диэлектриков с междунар. участием. — СПб.: Изд-во СПбГТУ, 1993. — С. 219–220.
22. *Меерсон Е.Е., Халенов О.С.* Электропроводность β-K₂SO₄ и твердых электролитов на его основе // Деп. в КазГосИНТИ. 1994 г. Справка № 4686-Ка94.
23. *Халенов О.С.* K₂SO₄ және оның негізінде құрылған қатты электролиттердің электрөткізгіштігі // Физические процессы в твердых телах: Сб. науч. тр. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1998. — С. 37–43.
24. *Халенов О.С.* Об электропроводности кристаллов K₂SO₄ вблизи температуры структурного фазового перехода // Взаимодействие излучения с веществом: Сб. науч. тр. — Караганда: Изд-во КарГУ, 1998. — С. 82–90.
25. *Халенов О.С.* Электропроводность композитных твердых электролитов K₂SO₄-BaSO₄ // Наука и образование — ведущий фактор стратегии «Казахстан–2030»: Тр. междунар. науч. конф. (27–28 июня 2000 г.). — Караганда: Изд-во КарГТУ, 2000. — С. 286–288.
26. *Халенов О.С.* Электропроводность активированных кристаллов сульфата калия // Вестн. КарГУ. Сер. Физика.— 2001. — № 3(23). — С. 23–25.
27. *Кукетаев Т.А., Халенов О.С.* Электропроводность смешанных кристаллов K_{2(1-x)}(NH₄)_{2x}SO₄. // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2003. — № 3. — Вып. 1. — С. 115–118.
28. *Кукетаев Т.А., Халенов О.С.* Особенности проводимости системы сульфат калия–сульфат магния // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2005. — № 2(38). — С. 5–7.
29. *Халенов О.С., Добрынин Д.В.* Анализ газовых смесей // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2006. — № 3(43). — С. 18–23.
30. *Халенов О.С., Юров В.М.* Электропроводность сульфата калия и твердых растворов на его основе // Вестник развития науки и образования. — М.: Наука, 2007. — № 6. — С. 3–6.
31. *Халенов О.С., Юров В.М.* Влияние внешней среды на электрофизические свойства композитов на основе сульфата калия // Научное обозрение. — М.: Наука, 2007. — № 6. — С. 15–19.
32. *Халенов О.С., Юров В.М., Ещанов А.Н.* Электропроводность твердых растворов сульфата калия и бария // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2008. — № 3(51). — С. 42–51.