

УДК 548

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Д. Ф. ЯНЧЕНКО, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЛИДОРЕНКО

АНОМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ С РОСТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Для создания информативных приборов на молекулярном уровне проведены исследования электрического сопротивления электрически неоднородных, сложных систем на базе кристаллогидратов фосфорной кислоты.

Построение высокоэффективных информационных преобразователей требует разработки технологических методов управления кинетической подвижностью носителей информации посредством перестройки электронной структуры матрицы чувствительного элемента преобразователя вблизи фазового перехода. Низкий порог разрешения может быть обусловлен малой энергией активации связей, формирующих энергетическую щель фазового перехода.

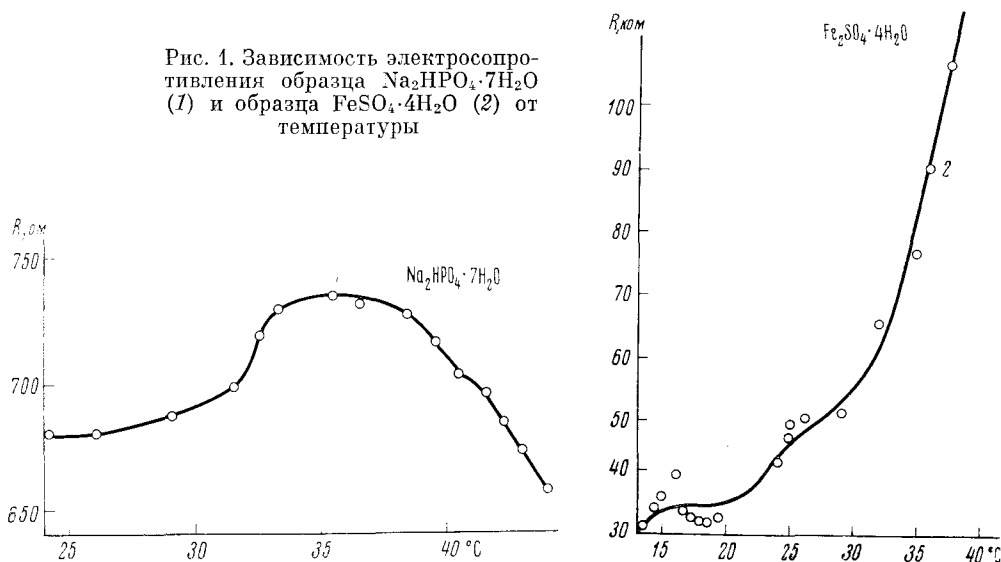
В качестве модельной системы был исследован ряд кристаллогидратов с точки зрения температурной зависимости электропроводности: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Измерения производились на образцах тонких пленок с электродами с помощью импедансного моста.

Как и следовало ожидать, сопротивление их с ростом температуры в основном уменьшается. Однако в ограниченном диапазоне температур некоторые из образцов показали обратный ход температурной зависимости сопротивления.

Впервые эффект возрастания сопротивления с увеличением температуры был обнаружен у кристаллогидрата состава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Характерно, что критическая температура совпадает с температурой фазового перехода $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в $\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($+35^\circ\text{C}$). Объяснение

Рис. 1. Зависимость электросопротивления образца $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1) и образца $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2) от температуры



хода кривой $R=f(T)$ нами связывается с координационной ненасыщенностью матрицы гидратной водой до стехиометрии при температурах около точки фазового перехода, что влечет за собой соответствующий электронный отклик на границе раздела фаз против электронного отклика кристаллогидрата с большим содержанием воды.

С целью проверки обнаруженного эффекта эксперимент был повторен с кристаллогидратом состава $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который при температурах ниже $56,4^\circ$ имеет также координационно ненасыщенную матрицу. В эксперименте это предположение подтвердилось: т.к.с. составил $\sim 20\%$ на 1°C для интервала температур $36-37^\circ$ и был положительным в исследованном диапазоне $15-44^\circ$. Координационно насыщенные кристаллогидраты (например, $\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выше $+35^\circ\text{C}$ и другие) проявляют обычную температурную зависимость сопротивления.

Такой же ход $R(T)$ можно ожидать и для $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выше $56,4^\circ$.

При понижении температуры координационно ненасыщенные кристаллогидраты медленно увеличивают свое сопротивление, причем время релаксации составляет несколько часов ($10-15$ час. для $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Физический смысл обнаруженного эффекта заключается в изменении числа упорядоченных участков матрицы с приближением температуры к точке фазового перехода снизу. Увеличение сопротивления при этом обусловлено тем, что образующаяся координационно ненасыщенная фаза обладает сравнительно большим сопротивлением.

Система может использоваться для построения рецепторных элементов в кибернетике.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по зависимости электросопротивления образцов кристаллогидратов от температуры.

Поступило
20 X 1975