



ТРЕТЬЯ ТЕКТОНОФИЗИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ
Институт физики Земли РАН,
г. Москва.

Природа релаксации заряда в мраморе, наведенной механическими и электрическими полями

Х.Ф. Махмудов, В.С. Куксенко
Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург, Политехническая 26
e-mail: h.machmoudov@mail.ioffe.ru

ЦЕЛИ ИССЛЕДОВАНИЯ

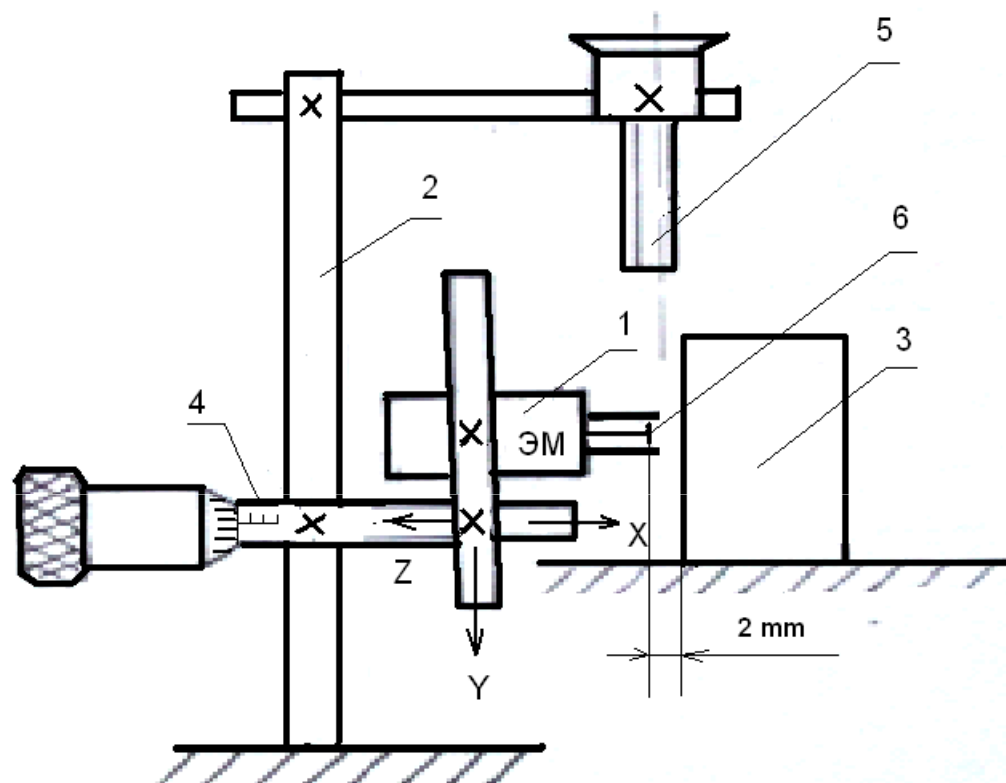
- 1. Усовершенствовать методику бесконтактного измерения малых потенциалов для количественного исследования поляризации твердых диэлектриков.*
- 2. Исследовать процесс релаксации заряда на мраморе в широком интервале температур с целью количественной оценки кинетических параметров этого процесса.*

Аннотация

Исследованы процесс поляризации мрамора при квазиупругой деформации и эффект его деполяризации при различных температурах. Сделано предположение, что процесс релаксации заряда на мраморе (энергия активации $E \approx 0,08$ эВ) связан с образованием водородных связей $O-H \dots O-C$.

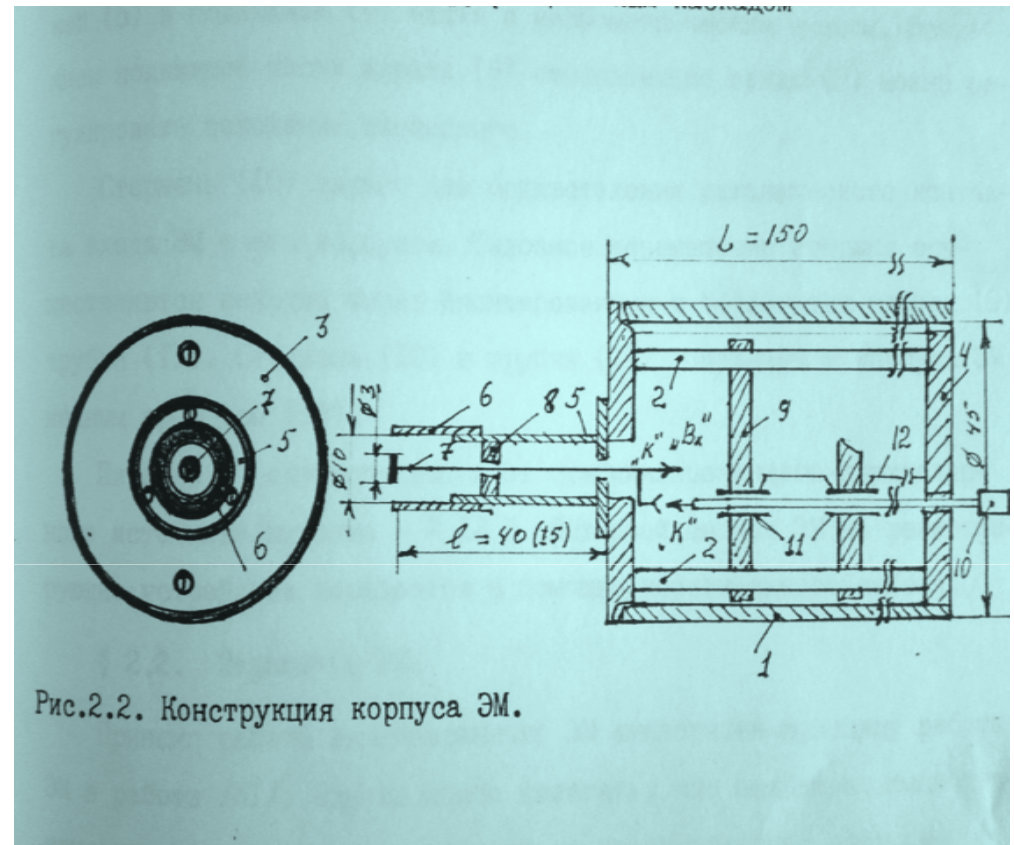
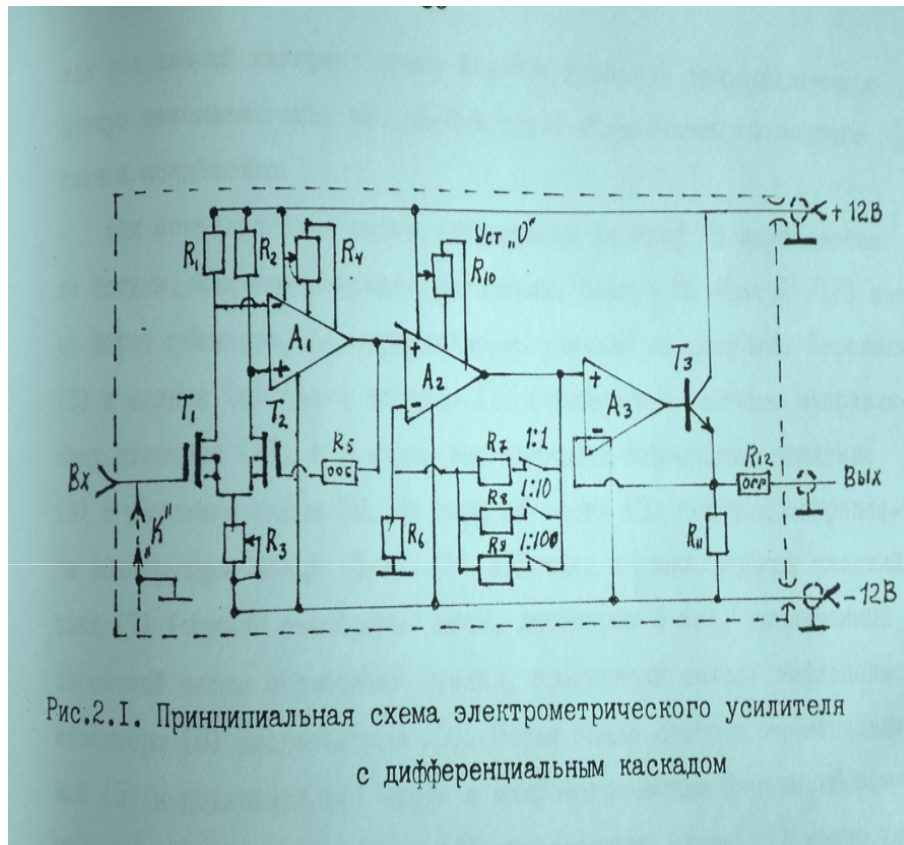
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-05-00320-а).

Специальная сканирующая микрометрическая система для измерения ИЭП в различных точках вблизи поверхности образца.



1- электрометр, ЭМ (перемещается в трех взаимно перпендикулярных направлениях, 2-вертикальная стойка, 3-образец, 4-крепежная система с микрометрическим винтом, 5-оптическая труба, 6- зонд (ЭМ) 3

Основные параметры ЭМ:



- усилитель постоянного тока с большим входным сопротивлением = $10^{14}\Omega$).
- полоса рабочих частот $f=10^{-5}-10^6\text{Hz}$,
- время стекания индуцированного заряда через входную цепь ЭМ $\tau = 2 \cdot 10^4 \text{ с}$,
- чувствительность $U_{\min} = 0.05 \text{ mV}$.
- потенциал ϕ на зонде связан с q простым выражением $\phi = q/C_0$,
- где C_0 — входная емкость ЭМ, которая в нашем случае составляла $4 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}$.

Объект исследование



Основным объектом исследования был мрамор, Мрамор кристаллическая горная порода, состоящая только из кальцита CaCO_3 . Прочность на сжатие ≈ 50 МПа, твердость по шкале Мооса от 3 до 4, по химическому составу массовая доля кальция в пересчете на углекислый кальций (CaCO_3), не менее 96%, по ГОСТ 23260.1-78.

Методика измерений

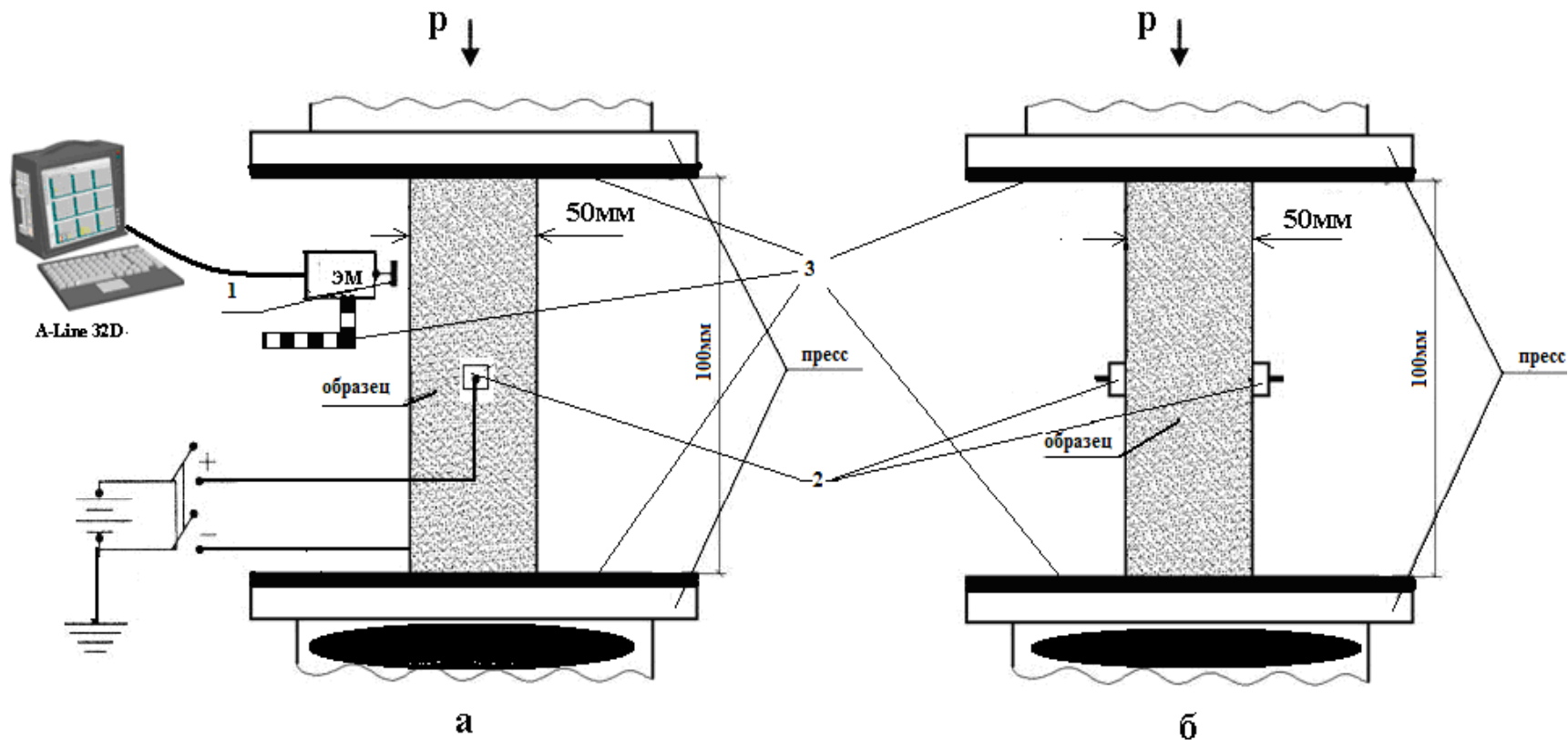
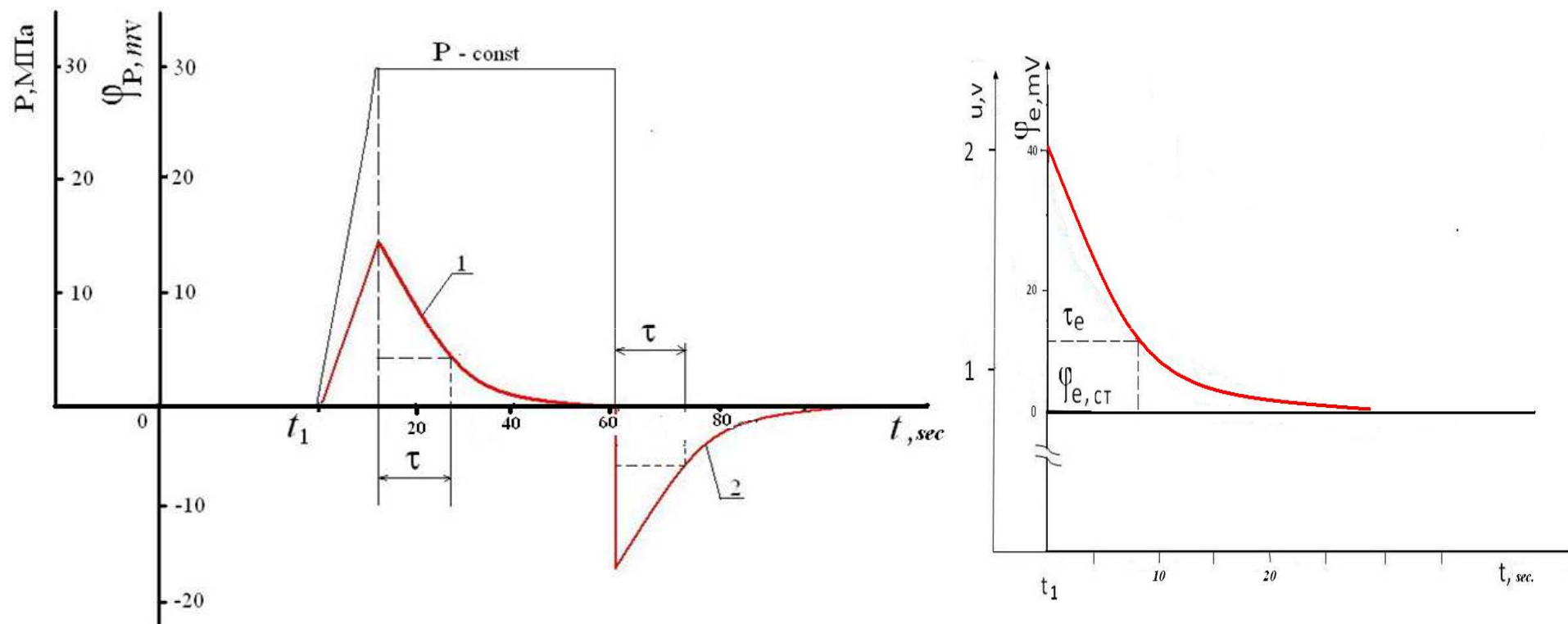


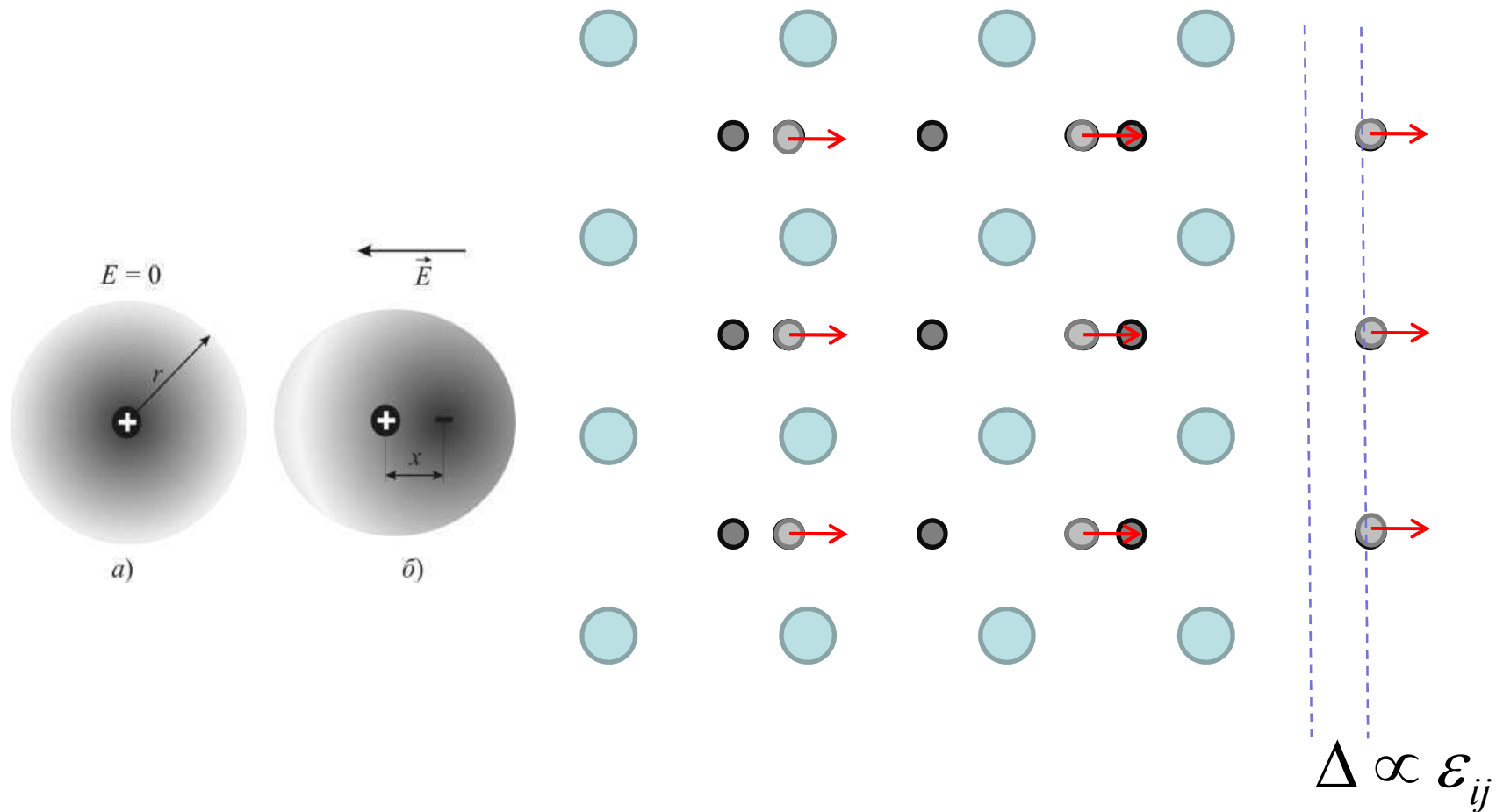
Схема экспериментальной установки вид а, и б. 1 – зонд электрометра, 2 – электроды, (подавалось напряжение $+,-. 2v$) 3 – изолятор

Нагрузки производилось вдоль большего размера. Регистрирующий зонд ЭМ мог сканировать по боковым поверхностям образца при сохранении постоянного зазора до поверхности образца.

Временные зависимости потенциала при упругом нагружении образца из мрамора и после его разгрузки .



Образец выдерживали под нагрузкой с момента регистрации индуцированного заряда до его релаксации. После снятия нагрузки фиксировали потенциал противоположного знака, который также релаксировал



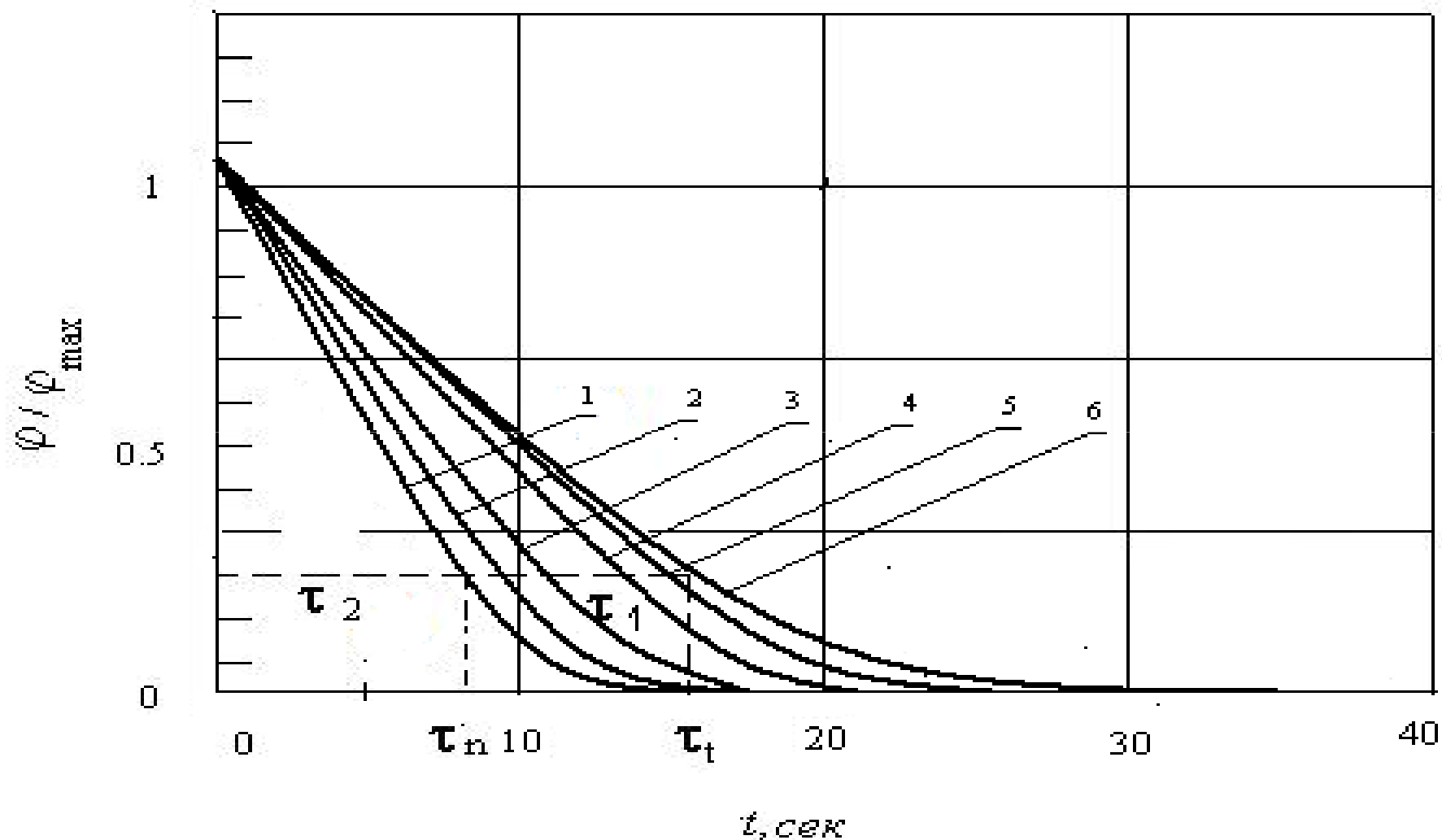
Электронная упругая поляризация наблюдается во всех диэлектриках независимо от их агрегатного состояния. Под действием электрического поля ядра атомов и электронные оболочки смещаются друг относительно друга.

Пьезоэффекты наблюдаются только в кристаллах, не имеющих центра симметрии.

Механизмы поляризации



График сравнения релаксационной зависимости в нормированных координатах



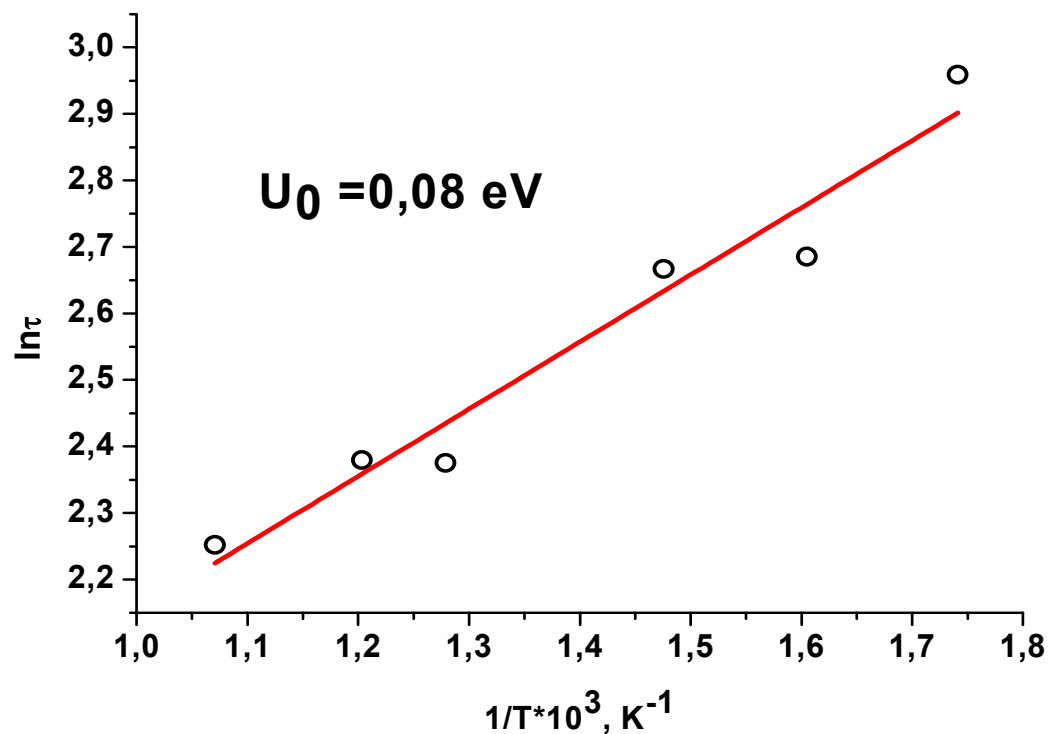
при температурах: 200 °C - (1), 180 °C- (2), 160 °C- (3), 100 °C -(4),
60 °C -(5), 20 °C -(6).

Табл. приведены температуры, при которых выдерживались образцы и времена релаксации.

$T^{\circ}\text{C}$	$\tau_{1, \text{ расч}}$	$\tau_{2, \text{ граф}}$	$\tau_{\text{ ср}} = \tau_1 + \tau_2 / 2$
20	35	18	26
60	18.8	12	15.1
100	17.8	11	14.4
140	13.6	7.7	10.3
180	13	8	10.8
200	10.9	7	8.95

Величину $\tau_{\text{расч}}$ получали, считая, что зависимости подчиняются уравнению кинетики первого порядка (2). Величину $\tau_{\text{граф}}$ получили, считая время, за которое максимальное значение уменьшается в e раз. $\tau_{\text{сред}} = (\tau_{\text{calc}} + \tau_{\text{exp}}) / 2$ величина получено из двух разных расчетов на основании математическое и аналитическое расчетов

Зависимость среднего времени релаксации $\ln \tau$ от kT



Энергия активации, вычисленная из наклона зависимости ,
оказалась равной $E = \sim 0,08 \text{ eV}$.

(Махмудов Х.Ф., 2011, ЖТФ, т.81, 1 : 76-81)

Временные зависимости релаксации потенциала в первом приближении могут быть описаны уравнением:

$$\varphi_t = \varphi_o [1 - \exp(-t / \tau)], \quad (1)$$

где φ_t – значение потенциала в момент времени t ,

φ_o – значение потенциала при $t \rightarrow \infty$.

Здесь τ - среднее время релаксации потенциала, величина которого связана с температурой T ,

$$\tau = \tau_o \exp[E/kT], \quad (2)$$

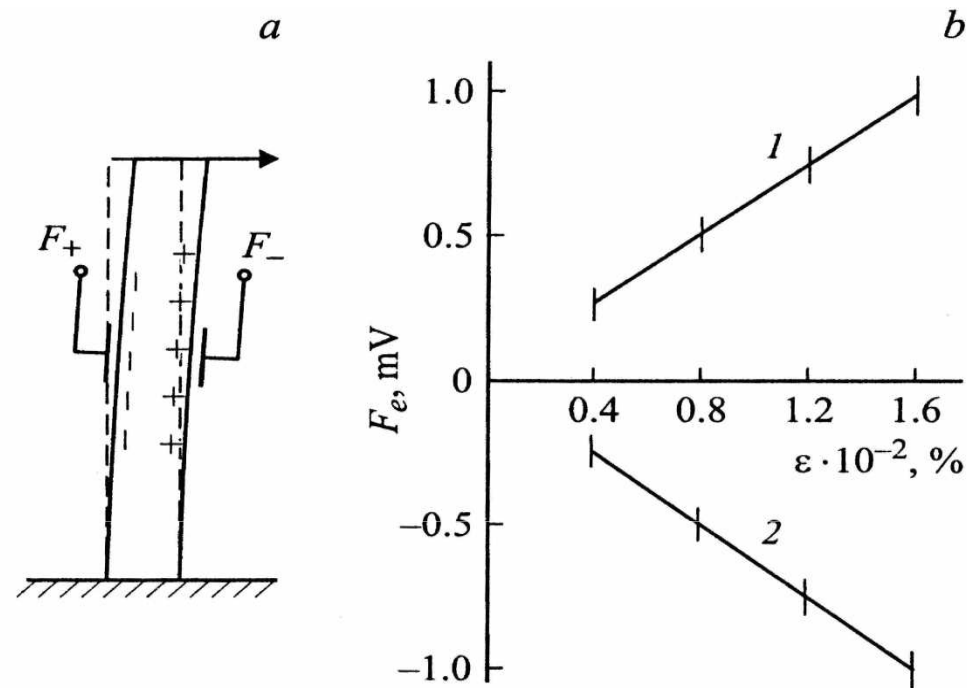
уравнением (уравнение аррениусовского типа):

где E – энергия активации процесса релаксации, k – константа Больцмана.

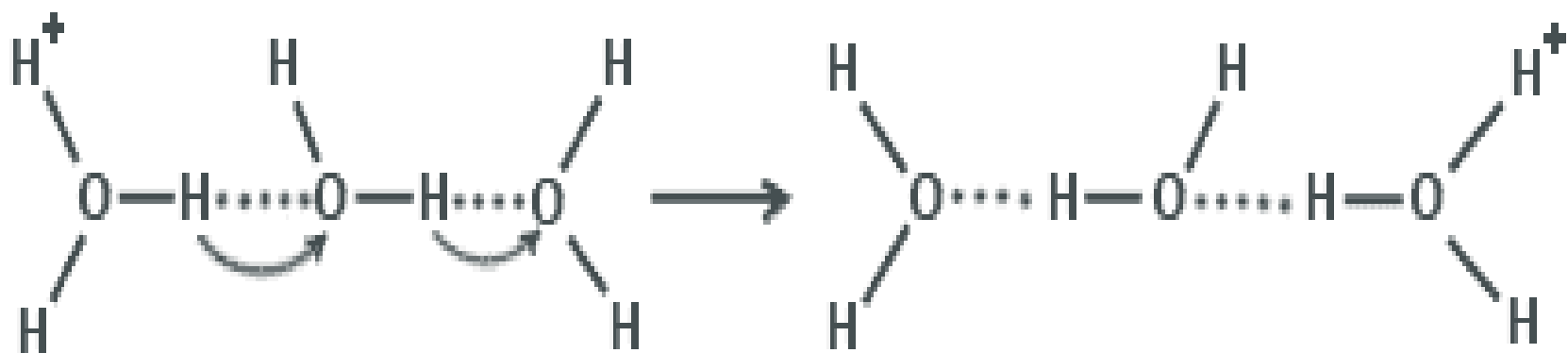
$$\tau = K^{-1}$$

K - константа скорости процесса релаксации

Схема нагружения (а) и зависимость индуцированного ЭП F_e от величины деформации (б) в областях растяжения (1) и сжатия (2) при изгибе образцов.

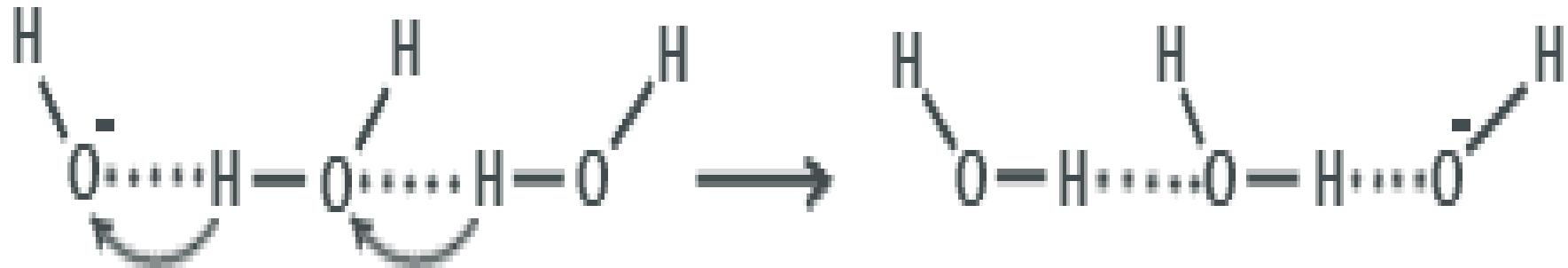


неоднородно деформированное состояние возникает при изгибе, когда грани образца испытывают деформации противоположного знака. В области сжатия, где высота потенциальных барьеров больше, должно наблюдаться возрастание концентрации ионов, а в области растяжения напротив происходит уменьшения концентрации. Слабосвязанные ионы в результате тепловых флуктуаций могут переходить из одного положения равновесия в другое, преодолевая потенциальные барьеры



- *Аномальные подвижности ионов OH^- являются также следствием наличия водородных связей между молекулами. Эти связи способствуют быстрому переносу протонов. Например, один из протонов иона H_3O^+ может перемещаться вдоль водородной связи скачками:*

- Сходным образом протон молекулы воды может двигаться вдоль водородной связи, взаимодействуя с ионом OH^- :



- Оба процесса вызывают миграцию электрического заряда, а при наличии приложенного поля приводят к появлению электрического тока

Заключение

1. При воздействии на образцы мрамора слабого механического поля возникает электропроводность. Поляризация в механическом поле пропорциональна величине упругой деформацией.

2. Релаксации заряда происходит, вероятно, в результате миграции молекул воды в объеме образца по термофлуктуационному механизму.

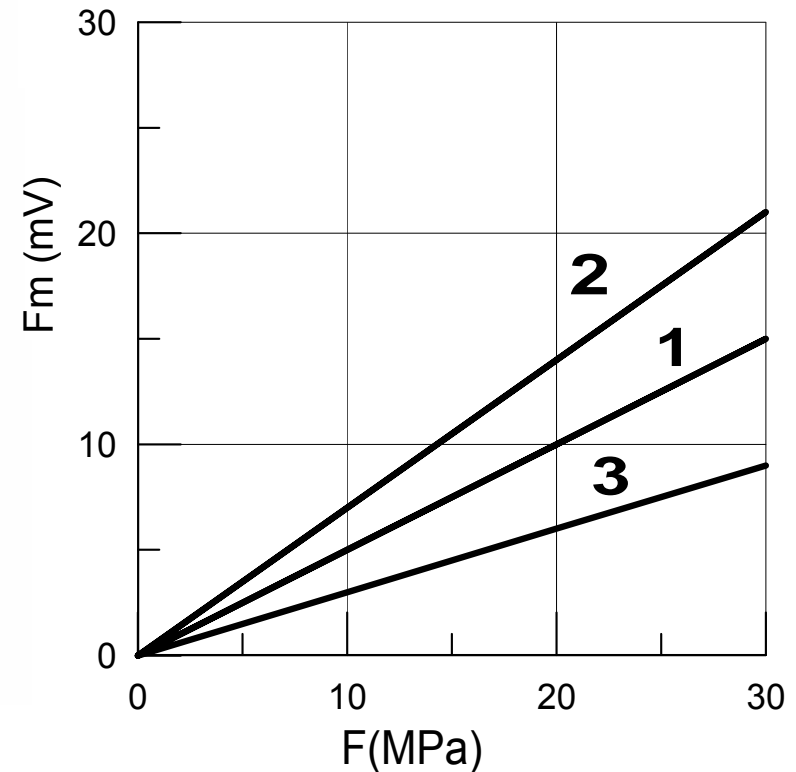
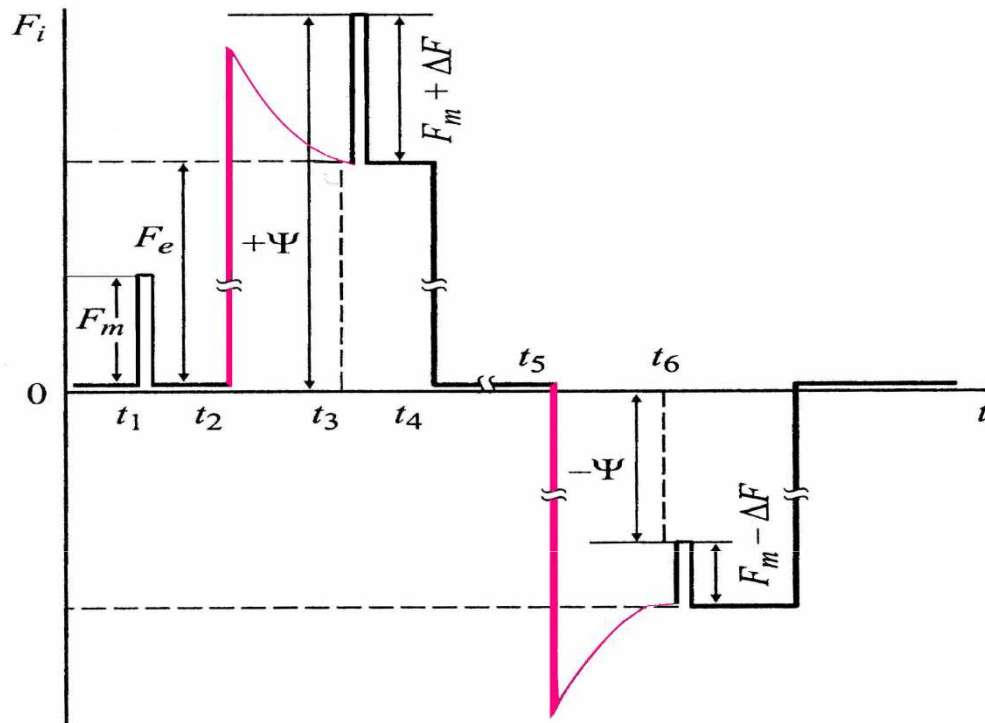
3. В основе эффекта релаксации заряда (энергия активации $E \approx 0,08$ эВ), по-видимому, лежит процесс образования водородных связей: -O-H...O-C-.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-05-00320-а).

СПАСИБО за ВНИМАНИЕ!

e-mail: h.machmoudov@mail.ioffe.ru

Последовательность измерений ИЭП при фиксированном положении регистрирующего зонда.

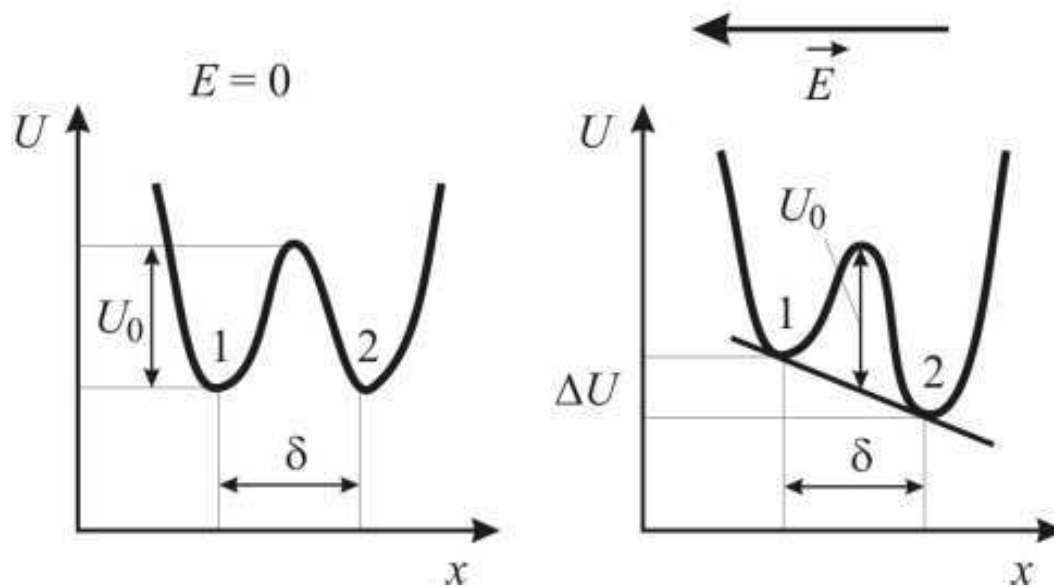


Зависимость 1 - при отсутствии электрической поляризации. Зависимость 2 получена для случая совпадения полярностей ИЭП и ЭП, т. е. F_m и F_e имеют одинаковые знаки. Зависимость 3, напротив, - для случая противоположных полярностей ИЭП и ЭП.

Формально можно ввести по аналогии с пьезомодулем электромеханический модуль материала $E = F_m \pm \Delta F$.

(Махмудов Х.Ф., Куксенко В.С. [Физика твердого тела](#). 2005. Т. 47. № 5. С. 856-859)

- Современные расчеты показывают, однако, что суммарный заряд на атоме водорода, участвующем в образовании водородной связи, практически не меняется по сравнению с зарядом в мономерной молекуле, что говорит о том, какую заметную роль в образовании водородной связи должны играть поляризация, перераспределение электронного заряда в отдельных областях пространства. Суть не что иное, как поляризация электронного распределения под влиянием изменения ближайшего окружения атомов в молекуле димера при его образовании из мономерных единиц, сопровождающаяся изменением кулоновской энергии взаимодействия зарядов. Специфика водородной связи, однако, не в каких-либо особенностях взаимодействий, а в тех проявлениях, которые связаны прежде всего со структурными особенностями таких систем. В частности, из-за очень малой массы протона по сравнению с массами других атомов и малой энергии взаимодействия молекул, образующих водородную связь, при деформациях (скажем, при изменении валентного угла O1-H4-O2 и расстояния O1-H4) оказываются существенными изменения в характере колебаний атомов, вовлеченных в образование водородной связи (в частности, и в туннелировании протона от одного электроотрицательного атома к другому),



Слабосвязанные ионы в результате тепловых флуктуаций могут переходить из одного положения равновесия в другое, преодолевая потенциальные барьеры.

Ионная тепловая поляризация возможна только в твердых диэлектриках и преобладает в веществах с выраженной нерегулярностью структуры и слабосвязанными ионами: стеклах, **ситаллах** и диэлектрической керамике, из-за высокой концентрации структурных дефектов.