

## Краткие сообщения

05

### Термостимулированные токи деполяризации электретов: методы оценки и контроля характеристических параметров диполей

© М.А. Ризаханов,<sup>1</sup> М.М. Расулов,<sup>2</sup> Л.Б. Атлуханова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Дагестанская государственная медицинская академия,  
367001 Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Дагестанский медицинский стоматологический институт,  
367015 Махачкала, Россия  
e-mail: bremovna77@mail.ru

(Поступило в Редакцию 27 мая 2015 г.)

В рамках теории термостимулированных токов деполяризации определено оптимальное число методов оценки и контроля характеристических параметров (энергия  $E_D$ , частота  $\nu$ ) релаксации диполей. В это число наряду с известным методом оценки энергии  $E_D$  по наклону начального участка термостимулированных токов деполяризации вошли предложенный в работе параллельный метод определения частоты  $\nu$ , способ оценки параметров  $E_D$ ,  $\nu$  путем подгонки экспериментального и рассчитанного спектров термостимулированных токов деполяризации, универсальная для всего многообразия электретов диаграмма характеристических параметров диполей  $E_D$ ,  $\nu$  и соответствующих спектров термостимулированных токов деполяризации.

DOI: 10.21883/JTF.2017.04.44325.1446

Многие вещества проявляют электретное свойство запоминать электрический заряд через процесс их поляризации. Электретный эффект найден во многих неорганических материалах, в тканях человека, наиболее фундаментальных в биологии макромолекулах [1–7]. Сложилось представление, что электретное свойство является общим для биополимеров — полипептидов, полинуклеидов и полисахаридов. Непосредственно связанная с биополимерами вода, пребывающая в так называемой структурированной форме, может переходить в электретное состояние.

Известен ряд механизмов запасания заряда (электризации) в электретах. Ниже рассмотрен вариант, связанный с дипольным механизмом, характерным для большинства электретов.

Одним из широко распространенных способов исследования электретов независимо от их химии является метод термостимулированных токов деполяризации (ТСТД), включающий двухэтапное внешнее воздействие. На первом этапе электрет помещается в достаточно сильное электрическое поле с целью электризации и одновременно подвергается охлаждению для замораживания неравновесного состояния. На втором этапе внешнее поле выключается, электрет нагревается с постоянной скоростью  $\beta$ , равной изменению температуры электрета за 1 с. Одновременно во внешней цепи, замкнутой на электроизмерительный прибор, осуществляется запись тока, вызванного хаотическим разупорядочением диполей.

Несмотря на определенные достижения (см. сборник обзоров [6]) в рамках исследования ТСТД все еще не

сложился полноценный набор методов оценки и контроля характеристических параметров диполей: энергия релаксации  $E_D$ , частота релаксации  $\nu$ .

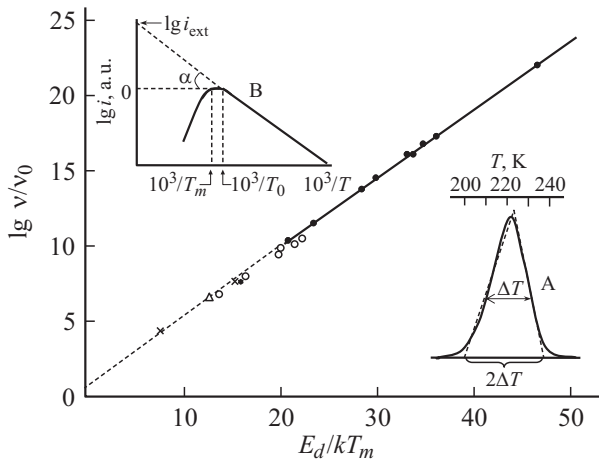
В настоящей работе в рамках общей теории ТСТД [2] получены: а) формула определения частоты  $\nu$  по наклону начального участка роста ТСТД; б) предложен способ оценки характеристических параметров  $E_D$ ,  $\nu$  путем подгонки экспериментальных и теоретических спектров ТСТД; в) представлены данные, демонстрирующие существование универсальной для всего многообразия электретов диаграммы характеристических параметров диполей  $E_D$ ,  $\nu$  и соответствующих спектров ТСТД (температура максимума спектра  $T_m$ , скорость записи спектра  $\beta$ ). Эти результаты, взятые вместе с известным методом определения энергии  $E_D$  по наклону начального участка роста ТСТД [2], могут быть использованы для оценки каждого из параметров  $E_D$ ,  $\nu$  и контроля их точности.

Плотность ТСТД [2]

$$i(T) = \frac{\nu Q}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{\nu}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) dT\right] \quad (1)$$

Здесь  $Q$  — площадь полосы тока термостимулированной деполяризации. На начальном этапе термодеполяризации вклад второй экспоненты в зависимость  $i(T)$  мал. Термостимулированный ток на этой стадии возрастает по экспоненциальному закону

$$i(T) = \frac{\nu Q}{\beta} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right), \quad (2)$$



**Рис. 1.**  $[\lg \nu/\nu_0, E_D/kT_m]$ -диаграмма (прямая линия). Точки разнообразной геометрии отвечают экспериментальным параметрам диполей и соответствующих ТСТД в электретах: бедренная кость человека ( $\Delta$ ), кровь человека ( $*$ ), молекулы  $H_2O$  ( $+$ ), связанные с желатином, кристаллы  $KCl$ , отличающиеся друг от друга природой двувалентной примеси ( $\bullet$ ), полиметилметакрилат ( $\circ$ ). Вставка А. Сплошная полоса — экспериментальная кривая плотности ТСТД с полушириной  $\Delta T$ . Штриховыми линиями показана модельная (треугольная) полоса с основанием  $2\Delta T$ . Вставка В. Модельный спектр ТСТД в координатах  $[\lg i, 10^3/T]$  (сплошная кривая).

что в полулогарифмических координатах  $[\lg i, 10^3/T]$  представляет собой прямую

$$\lg i = \lg \frac{\nu Q}{\beta} - \frac{E_0}{kT} \lg e. \quad (3)$$

По тангенсу угла наклона ( $\operatorname{tg} \alpha$ ) прямой (3) к оси обратной температуры определяется энергия релаксации  $E_D$  [2].

Если предположить, что в точке  $10^3/T = 0$  экстраполированное значение тока  $i_{\text{ext}} = 10 \frac{10^3}{T_0} \operatorname{tg} \alpha$ , площадь полосы  $Q$  численно равна ее полуширине  $\Delta T$ , то равенство (2) трансформируется в формулу частоты

$$\nu = \frac{\beta}{\Delta T} 10 \frac{10^3}{T_0} \operatorname{tg} \alpha. \quad (4)$$

Формула (4) демонстрирует ранее неизвестный результат: тангенс угла наклона прямой (3) к оси  $10^3/T$  определяет не только энергию  $E_D$ , но и собственную частоту релаксации диполей  $\nu$ .

Экспериментальные данные приводят к выводу о том, что параметр  $T_0$  располагается вблизи температуры  $T_m$  ( $T_0 \approx T_m - 10 \text{ K}$ ). Равенство  $Q = \Delta T$  справедливо для модельной (чисто треугольной) полосы  $i(T)$  с амплитудным значением  $i_{\text{max}} = 1 \text{ a.u.}$  и шириной основания, равной  $2\Delta T$ . Замена площади  $Q$  на другой более легко оцениваемый геометрический параметр  $\Delta T$  приводит к погрешности, меньшей 10% (ср. на рис. 1, вставка А, экспериментальную полосу тока с полушириной  $\Delta T$  и модельную треугольную полосу с основанием  $2\Delta T$ ). Эта

погрешность отражается (и то не существенно) лишь на множителе перед числом, определяющим порядок частоты  $\nu$ .

Доказательства другого равенства  $i_{\text{ext}} = 10 \frac{10^3}{T_0} \operatorname{tg} \alpha$ , использованного при выводе формулы (4), включают технические процедуры нормирования кривой  $i(T)$  ( $i_{\text{max}} = 1 \text{ a.u.}$ ), экстраполяции прямой (3) до оси ординат в точке  $10^3/T = 0$  с целью допостроения модельного треугольника над кривой тока (рис. 1, вставка В). Основание треугольника лежит на оси  $\lg i = 0$  и проходит через пик полосы тока. Длина ее основания равна абсциссе  $10^3/T_0$  точки пересечения оси  $\lg i = 0$  с прямой (3). Роль гипотенузы играет экстраполированная (штриховая) часть прямой (3). Длина вертикального катета треугольника  $\lg i_{\text{ext}} = \frac{10^3}{T_0} \operatorname{tg} \alpha$ . Отсюда искомая плотность тока в относительных единицах  $i_{\text{ext}} = 10 \frac{10^3}{T_0} \operatorname{tg} \alpha$ .

В точке максимума полосы  $i(T)$ , где  $T = T_m$ ,  $i = i_{\text{max}}$ ,  $di/dT = 0$ , выполняется равенство [3]

$$kT_m^2 \nu = \beta E_D \exp \frac{E_D}{kT_m}. \quad (5)$$

Оно демонстрирует зависимость температурного положения полосы термостимулированного тока деполяризации от параметров  $\beta$ ,  $E_D$ ,  $\nu$  и может быть использовано как метод оценки частоты  $\nu$ . Но он в отличие от подхода с использованием формулы (4) носит косвенный характер, так как связан с необходимостью предварительного определения параметра  $E_D$ .

Ранее не было обращено внимание на еще одно следствие, которое следует из равенства (5) и может быть причислено к замечательным. После введения обозначения  $\nu_0 = \beta/T_m$  и логарифмирования выражение (5) может быть записано в форме

$$\lg \frac{\nu}{\nu_0} = \lg \frac{E_D}{kT_m} + \frac{E_D}{kT_m} \lg e. \quad (6)$$

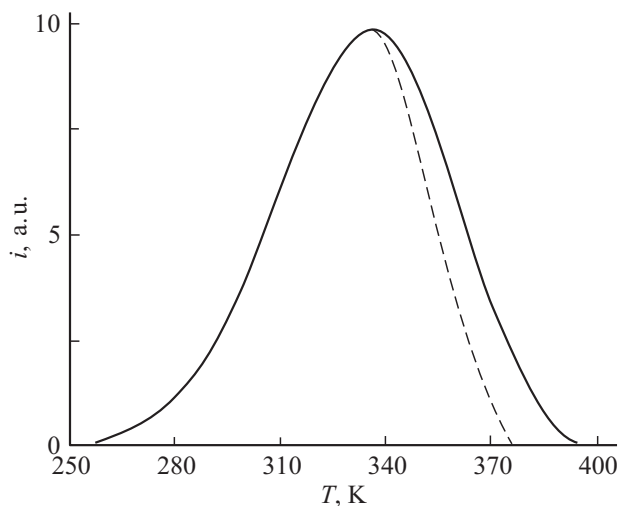
При условии  $\frac{E_D}{kT_m} \geq 20$  или, что то же самое,  $\lg \frac{E_D}{kT_m} \ll \ll \frac{E_D}{kT_m} \lg e$ , выражение (6) приобретает вид

$$\lg \frac{\nu}{\nu_0} = \frac{E_D}{kT_m} \lg e. \quad (7)$$

В безразмерных координатах  $\left[ \lg \frac{\nu}{\nu_0}, \frac{E_D}{kT_m} \right]$  равенство (7) представляет собой универсальную диаграмму характеристических параметров диполей  $E_D$ ,  $\nu$  и соответствующих полос термостимулированных токов  $\beta$ ,  $T_m$ . Диаграмма (7) может быть использована для контроля точности характеристик  $E_D$ ,  $\nu$ .

Наряду с анализированными подходами легко предложить еще один способ, позволяющий извлечь информацию о параметрах  $E_D$ ,  $\nu$  из данных всей полосы ТСТД, а не из одного участка начального роста.

Исключая, например, из выражения (1) в одном случае параметр  $\nu$ , а в другом энергию  $E_D$  их значениями из формулы (4), легко получить полосы  $i(E_D, T)$  и



**Рис. 2.** Сплошная кривая — спектр ТСТД бедренной кости человека [4], штриховая кривая — рассчитанный спектр ТСТД (1).

$i(\nu, T)$  с геометриями, задаваемыми лишь одним из параметров  $E_D$ ,  $\nu$ . Практически оценка этих характеристик осуществляется подгонкой рассчитанных полос  $i(E_D, T)$  и  $i(\nu, T)$  к экспериментальной полосе.

Биоэлектреты — белки, полисахариды, кости, кровь человека, животных — исследованы методом ТСТД [4]. Часть данных, представленных на рисунке, принадлежит молекулам  $H_2O$ , пребывающим в связанном состоянии с биополимерами (коллаген, желатин), дипольным структурам в крови и бедренной кости человека. Для усиления вывода об универсальности диаграммы (7) на рисунке представлены также сведения о дипольных структурах в полиметилметакрилате, в кристаллах KCl, отличающихся друг от друга химией двувалентной примеси. Параметры диполей  $H_2O$  и соответствующих спектров ТСТД, необходимые для построения диаграммы (7), взяты из работы [4], где они приведены в полном объеме. Доизмерение недостающей информации о диполях в кости и крови человека, в полиметилметакрилате выполнено с использованием экспериментальных данных, представленных в работах [2,4,5]. Значение частоты  $\nu$  вычислено по формуле (4).

Экспериментальный спектр ТСТД бедренной кости человека ( $T_m \approx 338$  K) показана на рис. 2. Он представлен в обзоре [4] без оценки параметров  $E_D$ ,  $\nu$  соответствующих диполей. Наши оценки  $E_D$ ,  $\nu$ , описанным выше методом подгонки экспериментальной (рис. 2, сплошная кривая) и рассчитанной (штриховая кривая) полос  $i(E_D, T)$  и  $i(\nu, T)$ , привели к значениям энергии  $E_D = 0.38$  eV и частоты  $\nu = 3 \cdot 10^3$  s<sup>-1</sup>. Некоторое расхождение в экспериментальных и рассчитанных значениях ТСТД в высокотемпературной области (рис. 2) можно объяснить разгоранием по мере роста температуры актов повторной деориентации диполей. Не исключен также вариант, допускающий интегральный характер токов деполяризации, когда за неравновесные процессы

ответственны не одни диполи с энергией деполяризации  $E_D = 0.38$  eV, но и дипольные частицы с несколько иными характеристическими параметрами.

Как видно из рис. 1, параметры диполей в кости и крови человека укладываются на диаграмму (7). Причем по мнению авторов [5] за самую низкотемпературную полосу ТСТД ( $T_m = 318$  K) из всех наблюдаемых полос на спектрах ТСТД, измеренных в крови человека, ответственна вода, пребывающая в связанном состоянии за счет образования водородных связей с полярными фрагментами различных органических молекул. Энергия активации соответствующих диполей  $E_D = 0.45$  eV [5]. В пользу этого заключения свидетельствует близость параметров диполей крови к параметрам диполей связанной воды (см. диаграмму).

Отмечалось, что линейность  $[\lg \nu/\nu_0, E_D/kT_m]$ -диаграммы справедлива лишь для отношения  $E_D/kT_m \geq 20$ . Однако экспериментальные данные укладываются и на ту часть диаграммы (рис. 1), которая экстраполирована в область меньших значений отношения  $E_D/kT_m$ . Это следствие того, что ошибки по игнорированию величины  $\lg(E_D/kT_m)$  по сравнению с отношением  $(E_D/kT_m) \lg e$  одинаково вошли как в экстраполированные, так и в опытные данные.

В первом приближении наклон диаграммы (7) к оси  $E_D/kT_m$  равен  $\lg e$ , а координаты начальной точки — [1,0]. Наблюдаемая диаграмма (см. рисунок) смещена в область меньших  $E_D/kT_m$  на малую величину  $\lg(E_D/kT_m)$ , отвечающую точности формулы (7). В результате параметры диаграммы ТСТД, как и в случае электронных термостимулированных явлений последовательного возбуждения [8], приобретают значения, близкие к числам 0.45, [5,0].

Знание параметров  $E_D$ ,  $\nu$  может помочь ответить на важный вопрос о том, ближе ли связанная вода в биологических структурах к жидкости или твердому телу. Опираясь на численные значения параметров  $E_D$ ,  $\nu$ , в работе [4] заключено о сходстве связанной воды более с твердым телом, нежели с жидкостью, где величина  $\nu$  на несколько порядков больше. Параметры молекул  $H_2O$  и соответствующих спектров ТСТД укладываются на  $[\lg \nu/\nu_0, E_D/kT_m]$ -диаграмму (рис. 1), справедливую для твердых тел. Этот результат дополнительно подтверждает вывод о пребывании связанной воды в состоянии, более близком к твердотельному, чем к жидкому.

## Список литературы

- [1] Галиханов М.Ф., Темнов Д.Е., Козлов А.А., Петрова А.А., Гороховатский Ю.А., Дебердеев Р.Я. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 1. С. 90–94.
- [2] Тюрнхаут Й. Ван // В сб. ст.: Электреты. Сер. Проблемы прикладной физики. М.: Мир, 1983. С. 105–270.
- [3] Карнакова В.А., Борисов В.С., Ежова Я.В., Марчук С.В., Харлан А.Р., Щербаченко Л.А. // Изв. вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 8. С. 57–60.
- [4] Маскаренас С. // В сб. ст.: Электреты. Сер. Проблемы прикладной физики. М.: Мир, 1983. С. 400–430.

- [5] Пинчук Л.С., Кравцов А.Г., Зотов С.Р. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 115.
- [6] Электреты / Под ред. Г. Сесслера. Сер. Проблемы прикладной физики. М.: Мир, 1983 / Пер. с англ. под ред. А.Н. Губкина: Electrets (Topics in Appl. Phys.). Springer-Verlag, Berlin-Weidelberg-NY, 1980; Новое изд.: Electrets / Ed by G.M. Sessler. Vol. 1, Morganhill (Ca), 1999. 431 p.
- [7] Шункеев К.Ш., Сергеев Д.М., Мясникова Л.Н., Бармина А.А., Жантурина Н.Н., Шункеев С.К., Аймаганбетова З.К. // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 4. С. 27–34.
- [8] Ризаханов М.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 193.