

Термоактивационный механизм релаксации механоэлектрических эффектов в твердых диэлектриках

© Х.Ф. Махмудов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: h.machmoudov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 11 марта 2010 г.)

Исследованы механо-электрические эффекты при слабой электрической поляризации и при упругой деформации образцов стекол и мрамора. Измерены электрические потенциалы, не связанные с пьезоэлектрическим эффектом. Изучен процесс релаксации индуцированного электрического потенциала и сделана оценка энергии активации этого процесса. Предложен механизм релаксации индуцированного потенциала. Регистрация потенциалов электрического поля в образце производилась бесконтактным способом при помощи специально изготовленного электрометра с большим входным сопротивлением.

Введение

Поляризация диэлектриков может быть вызвана не только электрическим полем. В частности, деформация диэлектриков также приводит к поляризации при деформации нецентросимметричных кристаллов (пьезоэффект). Но помимо пьезоэффекта поляризация наблюдается при упругом механическом нагружении практически всех твердых тел.

Поляризацию щелочно-галоидных кристаллов при их деформации обычно связывают с перемещением заряженных дислокаций [1]. В горных породах и стеклах поляризация наблюдалась при механическом нагружении [2], но ее механизм пока неизвестен. В работах [3,4] исследовались механо-электрические эффекты при упругом нагружении мрамора в нейтральной среде и при слабой электрической поляризации образцов. Эта поляризация имеет ряд особенностей, в частности, большие времена релаксации [2,5]. Для понимания механизма такой поляризации [6] представляет большой интерес оценить энергию активации процесса поляризации таких материалов. С этой целью и были поставлены эксперименты по исследованию процесса релаксации.

Электропроводность горных пород является довольно сложным явлением, требующим для измерения специальных методических условий. При низких температурах электропроводность горных пород обусловлена главным образом примесными ионами [7]. Действительно, большинство минералов являются диэлектриками, в которых ширина запрещенной зоны составляет более 1.5 eV. Естественно, что термическая активация собственных носителей при нормальной температуре не может привести к заметной собственной электропроводности. Механизм переноса носителей заряда в диэлектриках может быть

— дрейфовым, когда поступательная скорость много меньше хаотической;

— прыжковым, когда основное время частица закреплена;

— диффузионным при выравнивании концентрации заряженных частиц.

Во всех этих случаях механизм остается термоактивационным.

Важную роль в процессах электропереноса в диэлектриках играют контактные явления на границе диэлектрик-электрод. Так, в случае катионной электропроводности стационарный постоянный ток может быть обеспечен только в случае, когда анод изготовлен из металла, ионы которого переносят заряд в диэлектрик. В противном случае носители заряда в диэлектрике истощаются и ионный ток со временем уменьшается. В работах [4,6] показано, что при изгибе образца возникает электрический потенциал разного знака в местах сжатия и растяжения. При приложении к образцу слабого электрического поля механо-электрические эффекты усиливаются или ослабевают в зависимости от направленности этого поля. Сделан вывод о единой природе электрической и индуцированной механическим полем поляризации. Зависимости релаксации в первом приближении могут быть описаны уравнением кинетики первого порядка. Для нашего случая можно написать:

$$\varphi_t = \varphi_0 [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (1)$$

где φ_t — текущее значение измеряемого потенциала (в различные моменты времени t), φ_0 — начальное значение φ при $t = 0$, т. е. в момент упругого механического нагружения образца и при приложении к образцу разности потенциалов посредством специально закрепленных на поверхности образца электродов (рис. 1). Величина τ — время релаксации; $\tau = K^{-1}$, где K — константа скорости протекания процесса релаксации и численно определяется временем, в течение которого отклонение системы от равновесного состояния уменьшается по сравнению с начальным состоянием в e раз. Поэтому параметр τ является важным физическим параметром, количественная оценка которого позволяет охарактеризовать протекающие при релаксации процессы. Поскольку K характеризует протекание процесса релаксации,

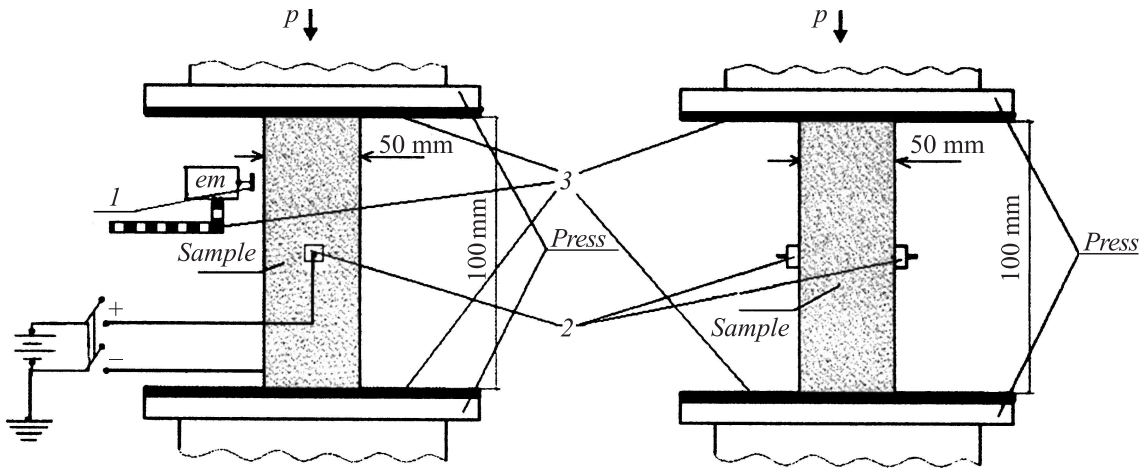


Рис. 1. Схема экспериментальной установки, вид спереди и сбоку: 1 — зонд электрометра, 2 — электроды, 3 — изолятор.

можно записать термоактивационное уравнение:

$$\tau = \tau_0 \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где E — энергия активации процесса релаксации, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная. Энергия активации процесса релаксации является важнейшей энергетической характеристикой этого процесса на атомном уровне [8,9], поэтому ее оценка представляет большой интерес. Ее величину можно получить, если измерить

$$K = 1/\tau \quad (3)$$

релаксационные зависимости при разных температурах, т.е. получить зависимость времени релаксации τ от температуры. В связи с этим были проведены эксперименты по механической и электрической поляризации в интервале температур 20–200°С.

T°, C	τ_1	τ_2	$\tau_m = (\tau_1 + \tau_2)/2$
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

Методика измерений

Измерение релаксации индуцированного электрического потенциала (ИЭП) проводилось следующим образом. Образец помещался в термостат и выдерживался в нем при заданной температуре ~ 1 h для надежного прогрева всего объема образца. Затем образец вынимался и сразу же проводились измерения при механически упругом нагружении образца (P) и при приложении разности

потенциалов к специально закрепленным электродам на поверхность образца.

На рис. 1 приведены схема экспериментальной установки. Образец из мрамора в виде призмы размером 50 × 50 × 100 mm нагружался одноосной упругой нагрузкой (P) в гидравлическом прессе через ситаловые изоляторы (3). Механическое нагружение осуществлялось сжимающей нагрузкой P , не превышающей половины от разрушающей.

В эксперименте измеряли индуцированный на измерительном зонде (1) потенциал ϕ при приложении к электродам (2) разности потенциалов, равной 2 V. Электроды (2) (см. рис. 1) из эпоксидной смолы с серебряным порошком крепились на две противоположные боковые поверхности образца. Потенциалы на электроды подавались от источника постоянного напряжения. При необходимости электроды могли заземляться.

Регистрация потенциалов электрического поля в образце производилась бесконтактным способом при помощи специально изготовленного электрометра (ЭМ) с большим входным сопротивлением [5]. Электрометр (ЭМ) крепился на стойке с микрометрической подачей для сканирования вдоль поверхности исследуемого образца при зазоре 2 mm. Поскольку для испытаний при механическом упругом нагружении требуется больше времени, чем при электрическом, основные количественные измерения были проведены для электрической поляризации. При механическом нагружении были проведены контрольные измерения.

На рис. 2 показаны для сравнения релаксационные зависимости в нормированных координатах, полученные при 20 и при 200°С. Можно видеть, что, действительно, при увеличении температуры происходит заметное уменьшение времени релаксации, что качественно согласуется с уравнением (2).

В таблице приведены значения температуры, при которой выдерживались образцы, и времена релаксации. Надо отметить, что разброс значений был достаточно

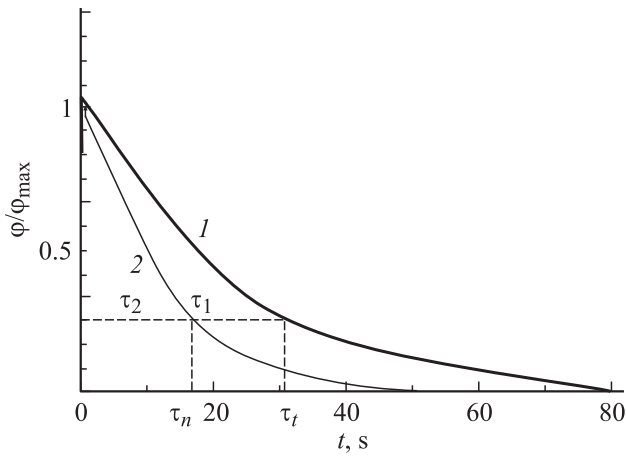


Рис. 2. График сравнения релаксационной зависимости в нормированных координатах при температуре: 1 — 20, 2 — 200°С.

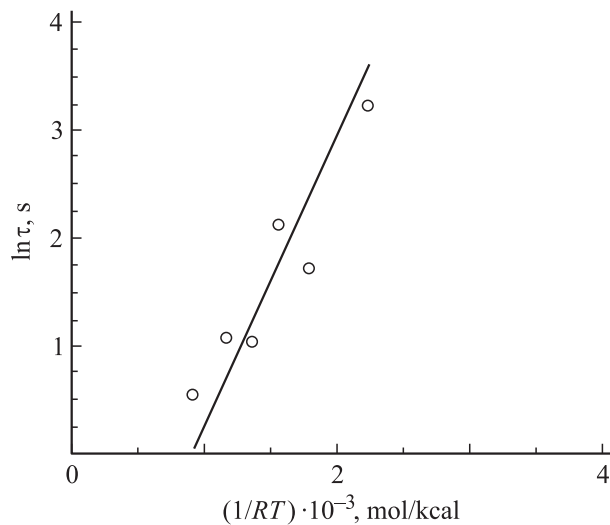


Рис. 3. Энергия активации, вычисленная из релаксационных зависимостей.

велик. Поэтому для каждой температуры релаксационные зависимости измерялись для нескольких образцов. Кроме того, оценка τ производилась двумя способами. В одном случае графически оценивалось время τ_2 (рис. 2), когда амплитуда сигнала уменьшалась в e раз. В другом случае — расчетным способом (τ_1): в компьютер заносились значения φ/φ_{\max} и в предположении, что экспериментальная зависимость подчиняется уравнению (1), оценивалось характерное время релаксации. В таблице приведены оба значения τ и их среднее. После этого строилась зависимость $\ln \tau(1/RT)$. Она показана на рис. 3. Точки ложатся вдоль прямой линии, что свидетельствует о том, что релаксация действительно может быть описана термоактивационным уравнением аррениусовского типа (2). Следует отметить, что энергия активации, вычисленная из наклона зависимости (рис. 3), оказалась низкой — $E = 1.6\text{--}1.7 \text{ kcal/mol}$ (0.1 eV).

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют прежде всего об общности явления поляризации твердых диэлектриков (пьезоэлектриков) в механическом поле. Более того, поляризация в электрическом поле качественно подобна механической поляризации. Горные породы, исследуемые нами, являются диэлектриками. Поэтому для описания их поведения можно использовать данные по электрофизическим явлениям в твердых диэлектриках, достаточно полно изложенные в работах [7,10].

Основное отличие электрических свойств твердых диэлектриков от металлов заключается в малой концентрации свободных электронов ($10^8\text{--}10^{15}$ по сравнению с 10^{23} cm^{-3}) у металлов, что обусловлено различной природой взаимодействия их в атоме. Электрическое поле, приложенное к диэлектрику, приводит к смещению связанных электронов, повороту диполей, а перенос зарядов обусловлен небольшим числом свободных электронов или ионов. В работах [9,11] электрофизические свойства горных пород описаны, но предварительно необходимо разделить два различных явления.

1. Пьезоэлектрический эффект возможен только у ацентричных кристаллов. По этому признаку выделено примерно 250 минералов из 3000, но для них лишь в 30% случаев пьезоэлектрический эффект определен количественно. Только для 25 минералов значения пьезомодулей при продольном эффекте находятся в пределах $10^{-13}\text{--}10^{-9} \text{ C/N}$. Ввиду сложности строения минералов, а во многих случаях из-за трудности приписания их к определенной группе симметрии, для объяснения пьезоэлектрических свойств минералов используются их кристаллохимические признаки [12].

В работе [9] по признаку величины пьезомодуля минералы разделены на три группы. К первой группе относятся минералы, пьезомодуль которых на 2–4 порядка превышает пьезомодуль кварца. Эти минералы (теллур, селен) имеют преимущественно ковалентные связи и относятся к классу полупроводников. Вторая группа минералов — пьезомодуль больше или близок к пьезомодулю кварца, но при сдвиговых напряжениях значительно больше, чем у кварца. К третьей группе относятся кварц, нефелин, натролит, как наиболее распространенные в земной коре. Систематизация минералов как возможных пьезоэлектриков приводится в [1]. Согласно распределению минералов-пьезоэлектриков по классам симметрии, они характеризуются следующими чертами [13]. Максимальное количество минералов-пьезоэлектриков относится к ромбической, кубической и моноклинной системам симметрии.

По минералогическим классам пьезоактивные минералы также распределены неравномерно. Наибольшее их количество принадлежит классу силикатов [9], которые наиболее широко распространены в земной коре и обсуждены в [10]. Наиболее важной кристаллогической особенностью большей части силикатов-пьезоэлектриков

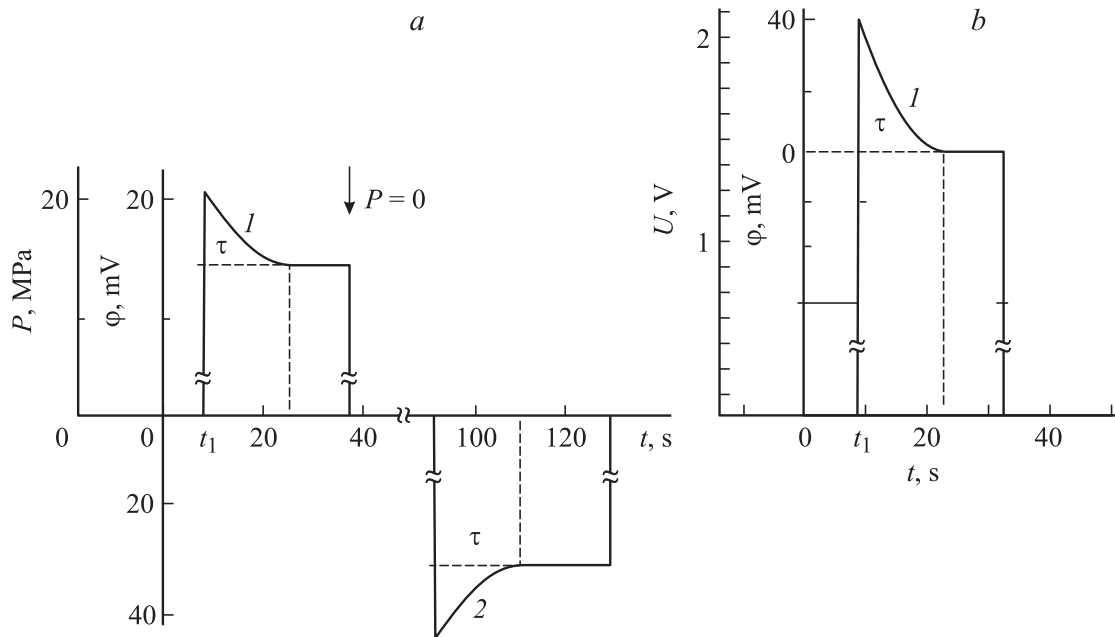


Рис. 4. *a* — диаграмма упругого нагружения образца из мрамора и изменение ИЭП во времени при нагружении образца (1) и поле его разгрузки (2); *b* — диаграмма ИЭП при приложении к электродам разности потенциалов, равной $U = 2$ V, при электрической поляризации образца из мрамора.

является наличие в них химически связанной воды. Из анализа литературных источников по распределению минералов по системам симметрии, минералогическим классам и химическим признакам следует, что наибольший пьезомодуль имеют силикаты, сульфиды и сульфаты. Пьезоэлектрические свойства горных пород используются в геологоразведке, в частности, на этом основан пьезоэлектрический метод разведки [14]. В работе [15] обсуждается использование пьезоэлектрических свойств кварца как элемента „генетической памяти“ для оценки условий его минерализации, а также тектонических напряжений. Таким образом, пьезоэлектрические свойства горных пород представляют не только научный, но и важный практический интерес.

2. Электропроводность горных пород обусловлена переносом электрических зарядов в электрическом поле. Носителями зарядов могут быть свободные электроны и ионы. Как правило, большая часть горных пород имеет смешанную проводимость [10]. В работе [16,17] для широкого круга горных пород исследована зависимость удельного сопротивления от температуры и химического состава.

На рис. 4, *a* изображена диаграмма нагружения образца при упругой деформации. Приведено изменение потенциала ϕ при механическом нагружении образца и его разгрузке. Можно видеть, что при нагружении потенциал нарастает (рис. 4, *a*, кривая 1), а затем при сохранении нагрузки P релаксирует. Эта релаксация не определяется прибором, так как постоянная времени релаксации ЭМ по внутренней цепи (10^4 s) много больше [5] и обусловлена процессами внутри

образца. Через некоторое время поля спадают до нуля. При разгрузке индуцируется потенциал другого знака, который также релаксирует (рис. 4, *a*, кривая 2), со временем до нуля. Как видно, при механическом нагружении образца нагрузкой P и при приложении к электродам разности потенциалов, равной 2 V, происходит электрическая поляризация образца из мрамора (рис. 4, *b*); при зазоре 2 mm возникает индуцированное электрическое поле, а весь объем образца приобретает электрический момент, причем боковые поверхности образца имеют такой же по модулю положительный потенциал. Это может быть основанием для гипотезы, что по своей природе механическая поляризация близка к электрической поляризации. При электрической поляризации основной вклад в нее дает ориентация в электрическом поле диполей. Что касается стекол, то в них можно конкретно указать диполи, которые в электрическом поле будут ориентироваться и создавать внутреннее электрическое поле. Основным объектом исследования был мрамор как представитель горных пород, не обладающий пьезоэффектом, который мог бы усложнить изучаемые электромеханические явления. Для сопоставления и проверки некоторых закономерностей использовалось оптическое стекло К-8 с известным химическим составом. Реальная стеклообразная структура всегда имеет примесные атомы, входящие в сетку стекла. А в стекле К-8 катионы Na, K и др. входят в сетку стекла как составляющие. Они создают полярные группы, или диполи [2,5].

В мраморе картина в этом отношении близкая. Имеются полярные группы, имеется большое количество

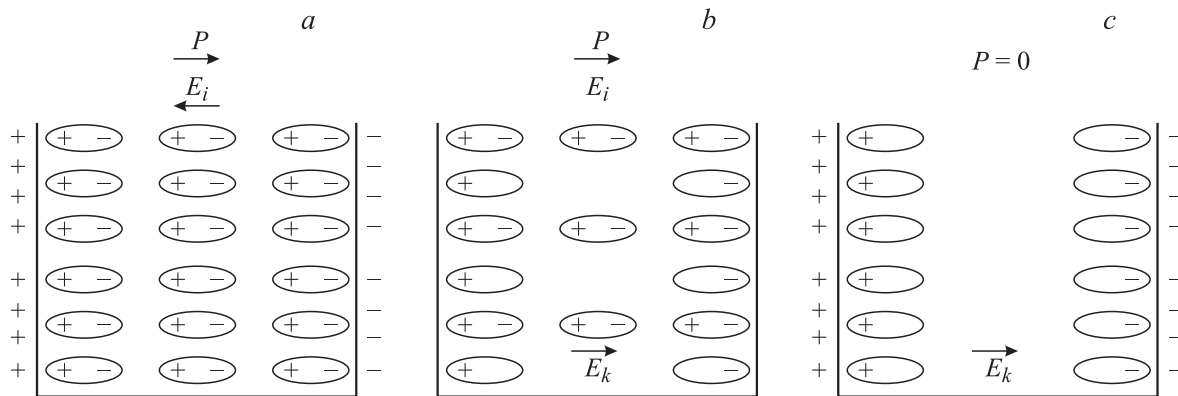


Рис. 5. Схематическое изображение процесса электрической поляризации стекла в механическом поле.

примесей с полярными группами, в том числе связанная вода. Поэтому нет особого смысла рассматривать механизм поляризации на каких-то конкретных полярных группах. Можно принять, что как в стеклах, так и в мраморе полярные группы имеются и они определяют их поляризацию. Что касается электрической поляризации, то тут вопросов нет. Диполи ориентируются внешним электрическим полем и создают свое внутреннее электрическое поле. Труднее объяснить механическую поляризацию.

Ключом к модели может служить тот факт, что механическая поляризация пропорциональна градиенту механического поля (упругой силе), в таком случае можно градиент механического поля сопоставить с напряженностью электрического поля. Действительно, при изгибе образца регистрируется индуцированное электрическое поле на порядок интенсивнее, чем при сжатии. В таком случае можно предположить, что градиент механического поля определенным образом ориентирует полярные группы. Тогда в объеме нагруженного образца возникает внутреннее электрическое поле (рис. 5, *a*).

Поскольку диполи жестко закреплены в структуре стекла или горной породы, то изменение внутреннего электрического поля E_i (рис. 5, *a*) отслеживает внешнее поле. Если нагрузка остается постоянной, то под действием E_i (рис. 5, *b*) происходит перемещение слабо связанных ионов. Это перемещение заряженных ионов относительно медленное.

Как было показано в предыдущем параграфе, энергия движения этих ионов невелика — ≈ 0.1 eV. Это говорит об их слабой связанности и способности к слабым термическим флуктуациям. Их перемещения во внутреннем электрическом поле приводят к частичной или полной компенсации этого поля, т.е. появляется компенсирующее поле E_k (рис. 5, *b*). При снятии механической нагрузки диполи, создававшие поляризацию, обратимо и практически мгновенно возвращаются в свои исходные состояния, и в образце остается только поле E_k (рис. 5, *c*) — поле, возникшее в результате направленного перемещения слабо связанных ионов.

В электрическом поле происходит небольшое перемещение (смещение) положительных ионов кристаллической решетки по полю, а отрицательных — против поля. Это состояние неравновесное, и в целом образец будет обладать дипольным моментом, направленным вдоль внешнего поля E и пропорциональным величине последнего, а система будет стремиться перейти в равновесное состояние. Это происходит за счет перемещения тех же слабо связанных ионов, пока образец не станет электрически нейтральным.

В работе [2] сделана попытка построить микроскопическую модель появления и ЭП в механическом поле для стекла. Она базируется на неоднородной деформации в целом электрически нейтральной ячейки при наличии градиента механического поля (упругой силы). Эта неоднородная упругая деформация может приводить к появлению диполя, уже ориентированного в градиенте механического поля при асимметричном строении. При этом „центры тяжести“ положительных и отрицательных зарядов молекулы не совпадают друг с другом и молекула представляет собой „жесткий“ диполь даже в отсутствие внешнего поля.

Образец в целом дипольным моментом не обладает. Но как и в нашем случае, при помощи образца (мрамора) в однородное внешнее поле на каждый жесткий диполь будут действовать электрические силы, стремящиеся повернуть его вдоль поля. С другой стороны, хаотическое тепловое движение препятствует ориентации диполей по полю и вновь ориентирует жесткие диполи. В результате этих противоположных воздействий среднее значение проекции дипольного момента молекулы на направление поля станет не равным нулю. Величина этой проекции дипольного момента будет в первом приближении прямо пропорциональна напряженности поля E и обратно пропорциональна абсолютной температуре T , а образец в целом будет обладать дипольным моментом, направленным вдоль внешнего поля E . Безусловно, модель поляризации в механическом поле требует дальнейших теоретических разработок.

Заключение

Таким образом, термоэлектрофизические явления в горных породах имеют те же основные особенности, что и в классических твердых диэлектриках, но более усложнены неоднородностью структуры, состава и большей подверженностью внешним условиям. Однако уже сейчас можно сделать некоторые выводы:

1) поляризация в механическом поле пропорциональна градиенту механического поля (упругой силе) и является упругой по своему характеру, т.е. следует за нагрузкой (упругой деформацией) без запаздывания;

2) релаксация при слабой электрической поляризации и при упругой деформации образцов стекол и мрамора происходит за счет слабосвязанных примесных ионов и является термоактивированным процессом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-05-00639) и ФЦП, госконтракт № 02.740.11.0315.

Список литературы

- [1] Николаев В.И., Перцев Н.А., Смирнов Б.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 1. С. 93–95.
- [2] Куксенко В.С., Килькеев Р.Ш., Ляшков А.И., Мирджамолов К.М., Савицкий А.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 8. С. 2273–2277.
- [3] Lockner D.A., Byerlee J.D., Kukstnko F.V., Ponomarev A.V. // Pure Appl. Geophysics. 1986.
- [4] Журков С.Н., Куксенко В.С., Махмудов Х.Ф., Пономарев А.В. // ДАН. 1997. Т. 35. Вып. 4. С. 470–472.
- [5] Махмудов Х.Ф. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 1997.
- [6] Махмудов Х.Ф., Куксенко В.С. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 856–859.
- [7] Рез И.С. // Кристаллогр. 1960. Т. 5. Вып. 12. С. 1472–1475.
- [8] Сканали Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М., Л.: Гостехиздат, 1949. 500 с.
- [9] Пархоменко Э.И., Бондаренко А.Т. Электропроводность горных пород при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1972. 272 с.
- [10] Дортман Н.Б. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых. М.: Недра, 1984. 455 с.
- [11] Соболева Г.А. Физика горных пород при высоких давлениях. М.: Наука, 1991. 205 с.
- [12] Кончик В.А., Миняева К.А. и др. // Вестн. МГУ. Сер. мат., мех., физ. 1958. № 6. С. 91–98.
- [13] Рогинский С.З., Хаит Ю.Л. // ДАН СССР. 1960. Т. 130. С. 366–369.
- [14] Воларович М.П., Соболев Г.А. Пьезоэлектрический метод геофизической разведки кварцевых и пигментовых жил. М.: Наука, 1969. 132 с.
- [15] Успенская А.Б. // Физика горных пород / Под ред. Г.А. Соболева. М.: Наука, 1991. С. 148–154.
- [16] Воробьев А.А., Завадовская Е.К., Сальников В.Н. // ДАН СССР. 1975. Т. 220. Вып. 1. С. 150–152.
- [17] Балакишиев Ш.А., Пархоменко Э.И. и др. Электропроводность горных пород при высоких температурах и давлениях и факторы, определяющие ее вариации. М.: Наука, 1999. С. 167–174.