

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация

М.П. Тонконогов

Обзор работ, в которых метод диэлектрической спектроскопии (МДС) применен для исследования кинетики процессов поляризации и электропереноса, обнаруживает большое количество несоответствий и несостыковок между результатами различных авторов. Устранение этих противоречий и обобщение приведенных в указанных статьях экспериментальных фактов на основе принятых нами теоретических представлений позволяет выявить основные закономерности протонной релаксации. Установленные для льда закономерности протонной релаксации и проводимости обобщаются на более сложные структуры, например кристаллогидраты и слюды. Дается теория, позволяющая описать протонную релаксацию в кристаллах с водородными связями. Установлены механизмы релаксации, электропереноса, типы и параметры релаксаторов; анализируются электретные свойства слюд.

PACS numbers: 61.66.Fn, 61.90.+d, 77.22.-d

Содержание

1. Введение (29).
2. Лед как протонный полупроводник (30).
 - 2.1. Дефекты кристаллической структуры льда.
 - 2.2. Комплексная диэлектрическая проницаемость и удельная объемная электрическая проводимость льда.
 - 2.3. Термостимулированные токи (ТСТ) во льду.
3. Электрические свойства льда (38).
 - 3.1. Феноменологическая теория термостимулированных токов во льду.
 - 3.2. Отрицательные термостимулированные токи во льду.
4. Кинетическая теория поляризации и деполяризации кристаллов с водородными связями (41).
 - 4.1. Комплексная диэлектрическая проницаемость.
 - 4.2. Термостимулированные токи деполяризации.
5. Протонная релаксация в кристаллогидратах и слюдах (45).
 - 5.1. Релаксирующие дефекты структуры. Спектры ТСТД в кристаллах с водородными связями.
 - 5.2. Электретные свойства флогопита.
 - 5.3. Механизм миграции дефектов структуры в кристаллах с водородными связями.
 - 5.4. Релаксация при низких температурах.
 - 5.5. Диэлектрические потери.
 - 5.6. Теоретические и экспериментальные спектры термостимулированных токов деполяризации.
6. Заключение (52).

Список литературы (52).

1. Введение

Метод диэлектрической спектроскопии кристаллов включает в себя экспериментальное определение спектров термостимулированных токов деполяризации и поляризации (ТСТД и ТСТП), спектров комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ , $\tan \delta$) и их теоретический анализ с применением кинетических уравнений и методов вычислительной математики [1–5]. С помощью метода диэлектрической спектроскопии успешно изучаются реальные кристаллические структуры типа щелочно-галоидных кристаллов, однако исследование кристаллов с водородными связями сдерживается из-за трудности построения теории поляризации и электропререноса. Бьеррум ввел в рассмотрение дефекты структуры льда, что было первым шагом на пути к изучению кристаллов с водородными связями. Грэнхер использовал идеи Бьеррума для объяснения электропроводности и поляризации во льду, а Жаккар и Хубман построили феноменологическую теорию электрических свойств льда.

В течение последнего полувека выполнены тысячи работ, посвященных электрофизике льда. Для обзора отобраны самые интересные и значительные из них. Задача состояла в том, чтобы исключить при рассмотрении большого числа противоречивых экспериментальных материалов недостоверные факты, отобрать наиболее ценные экспериментальные результаты, дать им правильное теоретическое описание и по возможности вскрыть механизмы процессов поляризации и электропререноса.

Материалы с водородными связями привлекают внимание в технике своими высокими изоляционными свойствами (слюды, тальк, каолин). Они могут быть использованы при эксплуатации изоляции в экстремаль-

М.П. Тонконогов. Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, физический факультет, 470074 Караганда, Университетская ул. 28 (Республика Казахстан)
Тел. (3212) 58-14-54

Статья поступила 5 ноября 1996 г.

ных условиях (высокие напряженности поля, высокие частоты и температуры, действие ультразвука). Возникает необходимость глубокого исследования механизма диэлектрической релаксации в кристаллах с протонной проводимостью. Образцовым материалом для этого может служить монокристаллический лед, в котором релаксация протонов по водородным связям проявляется как миграция ионизационных (H_3O^+ , OH^-) и ориентационных (L, D) дефектов структуры (дефектов Бъеррума).

Физические положения развиваемой в статье теории ТСТ во льду позволяют сравнить экспериментальные и расчетные спектры и понять механизм возникновения ТСТ, обусловленных разрушением гетеро- и гомозаряда.

В обзоре обобщены работы, в которых исследовано влияние легирования на ТСТ в кристаллическом льду. В качестве примеси использовались HCl , генерирующая L-дефекты, и NH_4OH , генерирующая D-дефекты. L-дефекты представляют собой разорванные водородные связи, лишившиеся протона. D-дефекты характеризуются наличием двух протонов на одной водородной связи. К особенностям льда следует отнести влияние конфигурационного вектора на динамику ориентационных (L и D) и ионизационных (H_3O^+ и OH^-) дефектов структуры. Исследование формирования отрицательных ТСТД раскрывает электретные свойства льда.

Общие закономерности протонной проводимости и релаксации, полученные на модельных кристаллах льда, возможно аппроксимировать на более сложные диэлектрики с водородными связями. В большинстве современных работ, относящихся к таким кристаллам, как слюды, тальк, каолин, гипс, процессы поляризации и электропреноса рассматриваются без учета дефектов водородных связей, в то время как миграция протонов по водородным связям в этих кристаллах является основным механизмом релаксации. Измерения ТСТД и $\tan \delta$ слюд, гипса, талька выявили их идентичность. Как и во льду, наблюдались максимумы ТСТД и $\tan \delta$, обусловленные релаксацией H_3O^+ , OH^- , L- и D-дефектов и их комплексов, а также диполей адсорбированной и структурно связанной воды.

Большой интерес представляет флогопит, в котором, как и во льду, формируются отрицательные ТСТД, в результате чего возникает электретное состояние. Электретные свойства флогопита могут оказаться весьма существенными при использовании в промышленности (в элементах памяти, мембрanaх).

Для модели кристалла, представленной совокупностью m потенциальных ям, рассмотрен процесс релаксации диполей, описываемый системой дифференциальных уравнений, допускающей аналитическое решение. Теория характеризует кинетику поляризации и механизм термодеполяризации.

Протонные диэлектрики и полупроводники (слюды, лед) могут оказаться очень перспективными при низких температурах, когда существенны квантовые эффекты (в условиях космоса).

2. Лед как протонный полупроводник

2.1. Дефекты кристаллической структуры льда

В кристаллической решетке льда атомы кислорода образуют упорядоченную подструктуру, соответствую-

щую вюрциту (гексагональный лед) или сфалериту (кубический лед) [6–9]. Электрические свойства льда характеризуются большой диэлектрической проницаемостью, обусловленной дипольной поляризацией [10–19], и достаточно малой удельной объемной электрической проводимостью [20–27].

Бернал и Фаулер [28] установили, что атомы водорода во льду находятся на линиях, соединяющих атомы кислорода, в результате чего:

- один атом водорода приходится на одну водородную связь;
- атом водорода расположен ближе к одному из двух атомов кислорода;
- вблизи каждого атома кислорода находятся два атома водорода.

Таким образом, для N молекул можно построить $(3/2)^N$ конфигураций [8, 29–31], следовательно, энтропия при абсолютном нуле температуры $S = k \ln(3/2)^N = = 0,8 \text{ кал кмоль}^{-1}$. Измерения при температуре, близкой к нулю Кельвина [32] дают $0,82 \pm 0,05 \text{ Дж К}^{-1}$ [33]. Переход от одной конфигурации к другой с повышением температуры при выполнении правил Бернала–Фаулера невозможен.

Отклонение от этих правил Бъеррум [34] впервые сумел объяснить наличием дефектов структуры (рис. 1). Энергия образования пары ориентационных дефектов характеризуется уравнением

$$2\text{H} \rightleftharpoons \text{D} + \text{L} + U_0. \quad (2.1)$$

Ионизационные дефекты возникают при смещении H^+ вдоль водородной связи от одного иона кислорода к другому в соответствии с уравнением

$$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + U_1. \quad (2.2)$$

Энергия активации ионизационных дефектов мала из-за туннелирования протонов [21, 35]. В кристаллах льда из-за неплотности и рыхлости структуры существуют междуузельные молекулы H_2O и их вакансии [36, 37]. Фактор упаковки H_2O равен 0,34 [38].

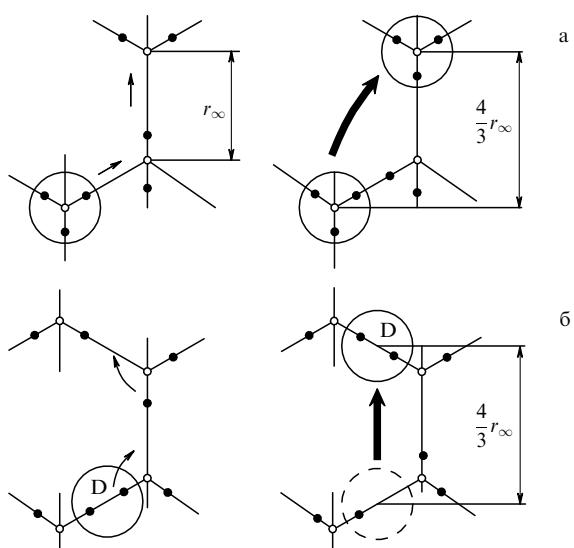


Рис. 1. Схема перехода ионизационного дефекта (а) и D-дефекта (б) в гексагональном льду.

Гренихер [38, 39] при объяснении электрических свойств использовал миграцию дефектов структуры льда. В фундаментальных работах Жаккара [25, 40] исследована динамика H_3O^+ , OH^- , D-, L-дефектов и развита феноменологическая теория проводимости как для классического, так и для квантовомеханического переноса протонов. Диэлектрическая проницаемость в зависимости от частоты [25, 40] определяется аналогом формулы Дебая

$$\epsilon' - i\epsilon'' = \frac{\epsilon_S}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.3)$$

однако время релаксации τ в (2.3) определяется довольно сложным уравнением

$$\frac{1}{\tau} = \left[(\sigma^+ + \sigma^-) \right] \frac{32}{3\sqrt{3}} \left(\frac{er}{pa} \right)^2 + (\sigma^L + \sigma^D) \frac{3\sqrt{3}}{4} \left(\frac{er}{4} \right)^2 \frac{rkT}{e^2}. \quad (2.4)$$

Высокочастотная удельная объемная электрическая проводимость

$$\sigma_\infty = \sigma^+ + \sigma^- + \sigma^L + \sigma^D \quad (2.5)$$

обусловлена основными дефектами, обеспечивающими весьма высокую парциальную проводимость [25]. В (2.3) и (2.4)

$$\epsilon_S = \frac{e^2}{\epsilon_0 rkT} \Gamma, \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \Gamma = & \left\{ \left[\Sigma_i \frac{er}{pa} - \Sigma_o \frac{er}{2qb} \right] \Sigma_i \frac{32}{3\sqrt{3}} \frac{er}{pa} - \Sigma_o \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{er}{qb} \right\} \times \\ & \times \left\{ \left[\Sigma_i \frac{32}{3\sqrt{3}} \left(\frac{er}{pa} \right)^2 + \Sigma_o \frac{3\sqrt{3}}{4} \left(\frac{er}{4} \right) \left(\frac{er}{qb} \right)^2 \right]^2 \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где $\Sigma_i = \sigma^+ + \sigma^-$; $\Sigma_o = \sigma^L + \sigma^D$

Проводимость в статическом электрическом поле (низкочастотная проводимость) определяется неосновными носителями заряда [25]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sigma_o} = & \frac{1}{\Sigma_i} \left(\frac{pa}{er} \right)^2 \left(1 + \frac{10}{27} \frac{qb}{er} \right)^{-1} + \frac{1}{\Sigma_o} \frac{128}{27} \left(\frac{qb}{er} \right)^2 \times \\ & \times \left(1 + \frac{10}{27} \frac{qb}{er} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Здесь σ^i — парциальная удельная объемная электрическая проводимость дефектов ($i = \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{D}, \text{L}$), p и q — эффективный заряд ионизационных и ориентационных дефектов (следует иметь в виду, что $p \neq q$), b — расстояние от иона кислорода до ближайшего протона; $r = a + 2b$; e — заряд протона; a — расстояние между положениями протонов на одной водородной связи.

При равенстве низкочастотной и высокочастотной электрических проводимостей в узкой области так называемого "кроссовера" [41, 42] проводимость и диэлектрическая проницаемость не зависят от частоты (рис. 2). В этом случае $\sigma_o = \sigma_\infty$. Существование "кроссовера" объясняет результаты многих экспериментов [9, 24, 43–47]. Из теории Жаккара [25] следует, что основной

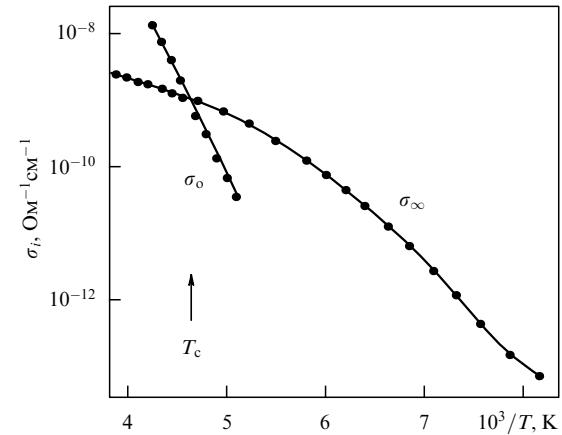


Рис. 2. Температурные зависимости низкочастотной (σ_0) и высокочастотной (σ_∞) проводимостей, которые пересекаются при температуре "кроссовера" T_c [18].

механизм переноса заряда в беспримесных кристаллах льда связан с ориентационными дефектами. Теоретические оценки подвижности ионных и ориентационных дефектов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [48]. Жаккар впервые ввел конфигурационный вектор Ω [40], который обеспечивал учет направления в пространстве водородных связей:

$$\Omega = \int_0^T (\mathbf{j}_1 - \mathbf{j}_2 - \mathbf{j}_3 + \mathbf{j}_4) dt = \int_0^T \sum_{k=1}^4 \eta_k \mathbf{j}_k dt. \quad (2.9)$$

Здесь Ω характеризует поток дефектов; $\eta_k = +1, -1, +1, -1$ для H_3O^+ , OH^- , D, L соответственно; $\mathbf{j}_k = \mathbf{v}_k n_k$ — их парциальные потоки.

Смещение протона вдоль связей или между ними означает прыжок дефекта на Δl . Конфигурационный вектор по модулю равен произведению Δl на число v , равное разности числа протонов, смещенных вдоль и против электрического поля [40]:

$$|\Omega| = v \Delta l,$$

где

$$\Delta l = \frac{4r_\infty}{3}, \quad r_\infty = 2,65 \times 10^{-10} \text{ м}.$$

Дальнейшее развитие теории Жаккара получила в работе Хубмана [71], который рассмотрел широкий класс дефектов, включив комплексы (H_3O^+ , L) и (OH^- , D).

Е.С. Крячко [72] отрицает существование дефектов Бьеरрума и предлагает кинг-солитонную модель ориентационных дефектов в сетке водородных связей кристаллов льда. Кинг-солитон представляет собой устойчивое переходное состояние между подсистемой (H_2O), где все OH^- -диполи находятся в положении минимума с углом $\Theta = -\Theta_e$, и подсистемой (H_2O), где все диполи находятся в эквивалентном положении с $\Theta = \Theta_e$. Однако предложенный Е.С. Крячко кооперативный механизм не объясняет результаты измерения комплексной диэлектрической проницаемости, термостимулированных токов и электрической проводимости. Предположение о существовании кинг-солитона во льду не получило экспериментального подтверждения.

2.2. Комплексная диэлектрическая проницаемость и удельная объемная электрическая проводимость льда

В трактовке спектров комплексной диэлектрической проницаемости льда (рис. 3) [11, 49–53, 45, 42, 24, 14, 15, 17] мнения многих авторов совпадают. Температурная зависимость времени диэлектрической релаксации приведена на рис. 4 [53]. Выше температуры 223 К энергия активации, определенная из эксперимента, равна 0,575 эВ, что совпадало с данными [11]. Однако в [15] вблизи 223 К из эксперимента определена другая энергия активации — 0,23 эВ [54]. Энергию 0,23 эВ обычно связывают с диффузией L-дефекта, что совпадает с вычислениями Жаккара [40]. Энергию активации, найденную при температуре выше 223 К, можно сравнить с энергиями активации, полученными из измерений внутреннего трения льда ($0,58 \pm 0,02$ эВ) [55], протонной спин-решеточной релаксации ($0,611 \pm 0,004$ эВ, 0,58 эВ) [56, 57] и диффузии атомов водорода и кислорода ($0,63 \pm 0,04$ эВ и $0,67 \pm 0,08$ эВ) [36].

Из измерения теплоемкости [29, 58] и остаточной энтропии [29, 31] льда при низкой температуре следует, что молекулы H_2O в обычном гексагональном льду ориентационно разупорядочены, что подтверждают

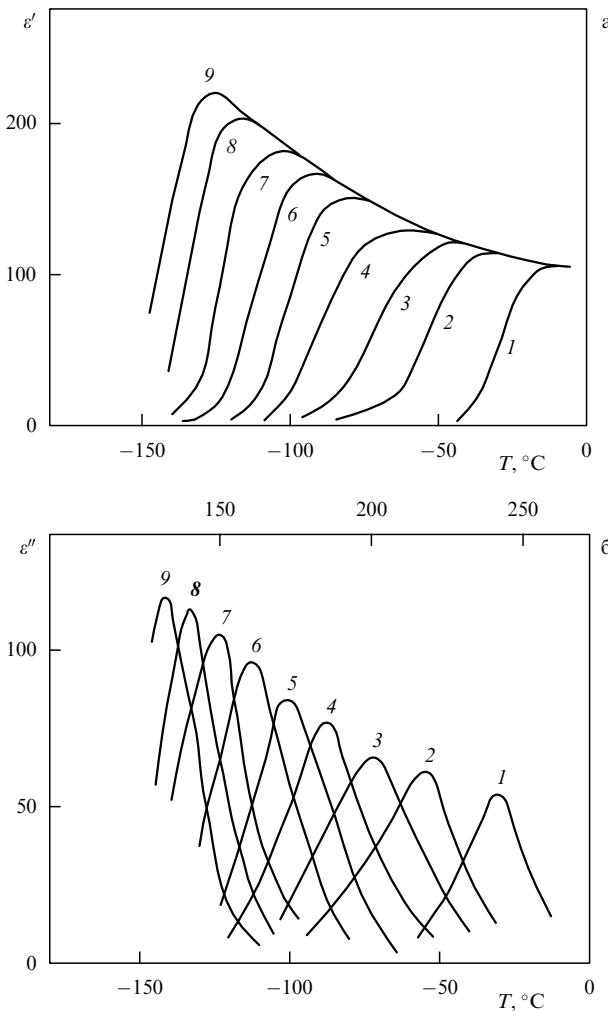


Рис. 3. Температурно-частотные спектры действительной (а) и комплексной (б) частей диэлектрической проницаемости беспримесного монокристалла льда (||C): 1 — 0,3 кГц; 2 — 100 Гц; 3 — 30 Гц; 4 — 10 Гц; 5 — 3 Гц; 6 — 1 Гц; 7 — 0,3 Гц; 8 — 0,1 Гц; 9 — 0,03 Гц [15].

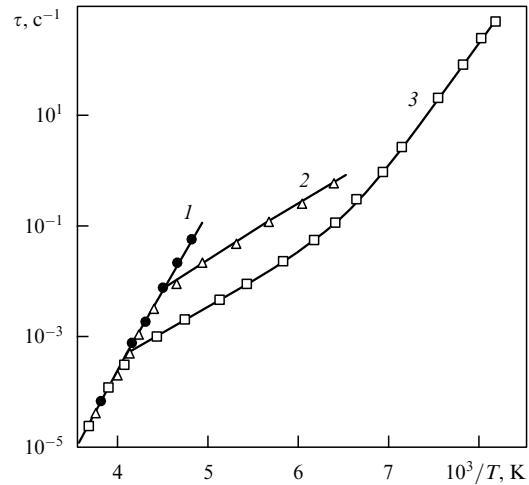


Рис. 4. Температурная зависимость времени релаксации в беспримесном льду: 1 — монокристалл льда [11]; 2 — монокристалл льда [15]; 3 — поликристалл льда [14].

дифракция нейтронов и ИК-спектры льда [8, 59]. Были предположения о наличии сегнетоэлектрического перехода во льду при низкой температуре с выполнением закона Кюри–Вейсса [54, 60–64, 14, 15, 46, 53]

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{A}{T - T_C}, \quad (2.10)$$

где T_C — температура Кюри. Такой переход при $T < 100$ К должен был бы сопровождаться скачком теплоемкости [66], а также уменьшением энтропии до значения менее 0,1 Дж кмоль⁻¹ [65–70], что надежно не установлено.

В работе [14] наблюдалось распределение спектра времен релаксации в температурном интервале 165–250 К, в то время как при $T > 250$ К зафиксировано одно время релаксации [62]. Согласно исследованиям [54] размытие спектра времен релаксации возможно под влиянием химических примесей и структурных включений в кристалле.

Из спектров диэлектрической проницаемости пытались найти константу закона Кюри–Вейсса [15, 60, 61, 64]. Анизотропия, определенная в направлении, параллельном и перпендикулярном оси C , равна примерно 13 % и 21 % в районе температуры плавления, аналогичные данные при температуре 123 К составили 41 % и 48 % для H_2O и D_2O [15–63]. Анизотропия диэлектрической проницаемости, обнаруженная в [53] при температуре, близкой к температуре плавления, не превышала 10 %, тогда как по данным [62] в области 200–273 К она составляла только 1 %. Из [15, 16, 63] температура Кюри–Вейсса для H_2O и D_2O при направлении электрического поля, перпендикулярном оси C , была равна 0 К, а при направлении поля, параллельном оси C , 46 и 55 К. Таким образом, очевидны расхождения, позволяющие усомниться в существовании сегнетоэлектрического перехода.

Теоретическое исследование диэлектрических свойств льда на атомном уровне носят полупhenоменологический характер [6, 25, 40, 41, 71, 73–76]. Установлено влияние гидростатического давления на ϵ [47]. Получены данные

об изменении дипольной поляризации под действием механического напряжения, изучено влияние старения кристаллов льда на диэлектрические характеристики [77]. Этот эффект исследовался путем измерения плотности [78], констант упругости [79], протонной спин-решеточной релаксации [80] льда. Влияние старения кристалла на диэлектрические свойства льда исследовались в [49, 81–86, 77], где наблюдалась зависимость низкочастотной дисперсии от времени. Наблюдаемое прогрессирующее со временем разделение дебаевской и низкочастотной дисперсий, по-видимому, связано с уменьшением квазижидкого слоя, покрывающего поверхность льда [21, 49, 87–89], способного располагаться между отдельными кристаллитами [49, 90–92, 86]. Его возникновение представляется достаточно правдоподобным [86, 93–96].

Если U_1 — энергия активации образования пары ориентационных дефектов (D, L), а U_2 — энергия активации переориентации молекул H_2O за счет миграции L-дефектов, то энергия активации релаксационного процесса равна

$$U = U_2 + \frac{U_1}{2}. \quad (2.11)$$

В литературе приводятся значения $U_1 = 0,685$ эВ, $U_2 = 0,238$ эВ [23, 25]. В хорошо очищенных кристаллах при температурах ниже 210 К наблюдается уменьшение энергии активации до 0,26 эВ [14–16, 18, 53, 54, 61]. Высказывается предположение, что при высокой температуре основную роль в диэлектрической релаксации играют равновесные дефекты Бьеरрума, а при низкой температуре — дефекты, обусловленные примесями и структурными включениями [47]. В [41, 44] изменение энергии активации объясняют переходом от преимущественного движения ориентационных дефектов при высокой температуре к преобладающему движению ионизационных дефектов при низкой температуре, что совпадает с выводами [21]. Энергия активации 0,265 эВ, определенная в [14] и соответствующая энергии активации L-дефекта, удовлетворительно согласуется со значениями энергии 0,238 и 0,29 эВ, полученными в [23, 25]. При понижении температуры в районе 150 К температурная зависимость времени релаксации еще раз изменяет свой наклон. Согласно [61] в этом температурном интервале механизм переориентации молекул H_2O меняется от переориентации отдельных молекул при высокой температуре к коллективной переориентации при низкой температуре. Область дебаевской дисперсии исследована в работах [14, 16, 43, 54, 97–99]. Влияние объемного заряда в чистом и примесном льду обсуждается в статьях [17, 24, 46, 53, 95, 100, 101].

Определенный интерес представляют температурные зависимости низкочастотной и высокочастотной удельной объемной электрической проводимости чистого и примесного льда [23, 71, 44]:

$$\sigma_\infty = \sigma_\pm \pm \sigma_{DL}, \quad (2.12)$$

$$\frac{(e_\pm + e_{DL})^2}{\sigma_\infty} = \frac{e_{DL}^2}{\sigma_{DL}} + \frac{e_\pm^2}{\sigma_\pm}. \quad (2.13)$$

Комплексы, состоящие из положительного ионного и отрицательного ориентационного дефектов ($\text{H}_3\text{O}^+ \text{L}$), обсуждались в [64], где отрицается факт их жесткого закрепления в кристаллической решетке. Диффузия

H_3O^+ и L-дефектов дает основной вклад в диэлектрическую поляризацию и проводимость во льду. Аналогичное мнение высказывают авторы [41, 23], которые считают, что такие комплексы имеют свойства ионизационных дефектов и при определенных условиях играют определяющую роль в диэлектрической релаксации, несмотря на то, что и L-дефекты вовлечены в их движение; приведены модели, с помощью которых рассчитаны температурные спектры удельных объемных электрических проводимостей $\sigma_o \sigma_\infty$, согласующиеся с экспериментальными. Рассмотрен случай генерации каждой молекулой HF свободного L-дефекта и ионных дефектов, концентрация которых в соответствии с законом действующих масс удовлетворяет соотношению

$$\frac{(n_{\text{H}_3\text{O}^+})^2}{n_F} - n_{\text{H}_3\text{O}^+} = K, \quad (2.14)$$

где n_F — концентрация F, $K = \text{const}$. При относительно больших концентрациях

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} \propto \sqrt{n_F}. \quad (2.15)$$

Аналогичный механизм диффузии дефектов рассматривается в щелочно-галоидных кристаллах [102, 103].

Выполнение соотношения (2.14) подтверждается экспериментально наблюдаемой зависимостью

$$\sigma_o \propto \sqrt{n_F} \quad (2.16)$$

при относительно высоких концентрациях HF, в то же время при малых концентрациях n_F отмечается пропорциональность между значениями σ_o и n_F [25, 104, 105]. В [41] кроме учета комплексов ($\text{H}_3\text{O}^+ \text{L}$) в диэлектрической релаксации наблюдалась смена механизма для основных и неосновных типов носителей заряда при температуре "кроссовера" [9, 18, 77, 106–109]. Условие "кроссовера" хорошо видно из рис. 2. Поскольку энергия активации низкочастотной проводимости больше соответствующей энергии активации высокочастотной проводимости, "кроссовер" в беспримесных кристаллах льда может отсутствовать. При температуре T_c , когда механизм движения основных и неосновных дефектов изменяется, наступает равенство парциальных потоков ионных и ориентационных дефектов (см. рис. 2):

$$\frac{\sigma_i}{p} = \frac{\sigma_B}{q}. \quad (2.17)$$

Согласно [110]

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega t}, \quad (2.18)$$

и для удельной объемной электрической проводимости можно записать

$$(\sigma_\infty - \sigma_o)\tau = \varepsilon_o(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) = \varepsilon_o \Delta \varepsilon, \quad (2.19)$$

причем в случае "кроссовера"

$$\sigma_o = \sigma_B + \sigma_i. \quad (2.20)$$

Анализ, проведенный в [41], показал, что "кроссовер" возникает при равенстве концентраций примеси и генерированных ею дефектов Бьееррума. При неполной диссоциации примеси HF возможно существование двух "кроссоверов" [41].

Диэлектрические характеристики льда с примесью HF исследованы в широком интервале температур и частот [23, 24, 43, 111], тогда как лед с примесью HCl изучен гораздо хуже.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости льда исследованы при частотах 20 Гц–20 кГц в сравнительно узком диапазоне концентраций 2×10^{-6} – 2×10^{-4} М HCl [95]. При высокой температуре эти данные совпадают с результатами [11, 12, 112], а при достаточном уровне концентрации примеси HCl они подтверждаются результатами [113]. Спектры комплексной ϵ во льду с добавками HCl и HF подобны [25, 42, 65, 113, 114]. Наблюдаемая зависимость удельной объемной электрической проводимости на низкой частоте от концентрации при низких значениях последней ($< 10^{-4}$ М) отличается от результатов, полученных в [115], где имел место минимум удельной объемной электрической проводимости. В работе [100] на монокристаллах льда с примесью HCl в небольшом диапазоне концентраций 10^{-5} – 10^{-4} М получены температурные зависимости низкочастотной σ_0 и высокочастотной σ_∞ удельных объемных электрических проводимостей, спектры времен дебаевской и миграционной релаксации, исследована область температуры "кроссовера" T_c . В связи с полной диссоциацией молекул примеси HCl, генерирующих ионные дефекты H_3O^+ в кристаллическую решетку, значение σ_0 , в этом случае пропорциональное концентрации примеси HCl, при $T > T_c$ не зависит от температуры. При $T < T_c$ наблюдается зависимость

$$\sigma_\infty, \quad \sigma_0 \propto \sqrt{n_{HCl}}.$$

Поведение температурных и концентрационных зависимостей σ_0 согласуется с данными [23, 43]. В то же время отмечается несоответствие спектров σ_∞ ранним исследованиям [116]. На температурной зависимости энергии активации проводимости имели место аномалии. Значение U_σ , определенное в [25, 42, 104], оказалось порядка 0,3 эВ и не зависело от уровня концентрации примеси в диапазоне 10^{-5} – 10^{-2} М HF. По данным [117] аналогичное поведение U_σ наблюдалось и для HCl-льда. С другой стороны, в работе [95] наблюдалась концентрационная зависимость U_σ . Аналогичные результаты получены для HF-льда [115]. В этом случае при концентрации примеси $\sim 1 \times 10^{-4}$ М имел место минимум U_σ . Такие противоречия в результатах измерения комплексной σ и ϵ отмечаются как для примесного, так и беспримесного льда [12, 20, 22, 25, 26, 118–121]. Экспериментальные диэлектрические характеристики чистого и примесного льда на переменном токе, существование "кроссовера", наличие низкочастотной максвелловской релаксации удовлетворительно описываются феноменологическими расчетами [23, 25, 40, 71, 122], выполненными с помощью теории Жаккара. Причины значительных расхождений в измерениях могут заключаться в следующем:

- на диэлектрические характеристики льда влияют условия роста кристаллов и отжига образцов [77, 123];
- трудно создать неблокирующие контакты для льда [124].

В [20] использовались платиновые электроды с палладиевой пленкой, насыщенной водородом. Насыщенный водородом палладий рекомендовался в [125]. Жаккар [25] напылял в высоком вакууме золотые электроды, тогда как в [42] применялись так называемые "сэндвичевые" электроды из HF-льда, концентрация примеси в которых

примерно на порядок превышала уровень примеси в самом образце. Авторы [126] разработали протонные электроды, однако их качество опровергается в [127, 128].

Использование для измерения комплексной диэлектрической проницаемости блокирующих электродов приводит к образованию объемного заряда в приэлектродной области и, как следствие, к завышению результатов измерений действительной части диэлектрической проницаемости при сверхнизких частотах. По мнению авторов [95, 129], возможно влияние объемного заряда на диэлектрические свойства льда, обусловленное наличием в нем растворенных пузырьков воздуха. Влияние объемного заряда на спектр диэлектрической проницаемости установлено в статьях [23, 42, 100, 130, 131].

С повышением температуры ($T > 240$ К) возрастает роль поверхностной электрической проводимости, маскирующей результаты измерений диэлектрических параметров [18, 96, 108, 132, 133]. Теоретически и экспериментально показано [96, 132], что поверхность льда в этом случае представляет собой квазижидкий слой. В [44] рекомендовано проведение измерений диэлектрических характеристик льда в атмосфере инертного газа. Измерение в вакууме сопровождается непрерывной сублимацией молекул H_2O и притоком дефектов к поверхности кристалла, что нарушает воспроизводимость измерений. Выбор и приготовление электродов определяют условия измерения диэлектрических характеристик льда.

Анализ экспериментально полученных диэлектрических характеристик льда показал, что методика измерений и теоретическая трактовка экспериментальных результатов недостаточно совершенны. Особое внимание следует обратить на явления приэлектродной поляризации и поверхностной проводимости, которые могут маскировать истинное значение удельной объемной электрической проводимости и комплексной диэлектрической проницаемости. В работе [134] были учтены эти требования к эксперименту. На поликристаллах льда получены температурно-частотные кривые $\tan \delta$ (рис. 5).

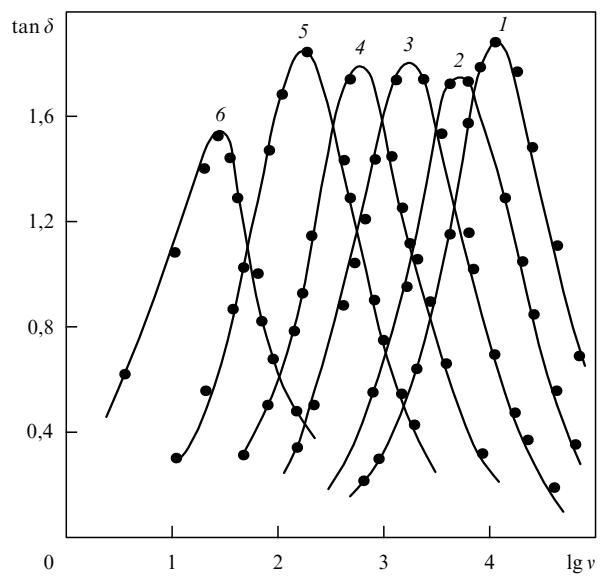


Рис. 5. Частотные зависимости $\tan \delta$ беспримесного поликристалла льда при разных температурах: 1 — $T = 263$ К, 2 — $T = 256$ К, 3 — $T = 247$ К, 4 — $T = 240$ К, 5 — $T = 230$ К, 6 — $T = 200$ К [134].

На зависимости $\ln \tau$ от $10^3/T$ (рис. 6) имеются два наклона (кривая 1) с энергиями активации $U_1 = 0,63 \pm 0,08$ эВ и $U_2 = 0,25 \pm 0,05$ эВ. Спектры 2–5 находятся в более высокочастотной области, чем спектр 1. Это, по-видимому, объясняется влиянием поля объемного заряда на спектр времен релаксации. Наличие набора времен релаксации при понижении температуры подтверждают и диаграммы Коула–Коула (рис. 7), построенные при температурах 262, 253, 247 К (кривые 1, 2, 3 соответственно), которые методом диэлектрических потерь не удается разделить. Из диаграмм Коула–Коула следует, что существует, как минимум, три набора релаксаторов.

Таким образом, спектры $\tan \delta$ и ϵ не дают полной информации о типах и параметрах релаксаторов во льду.

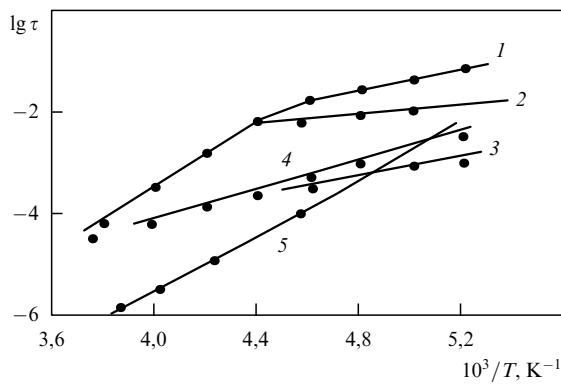


Рис. 6. Спектры времен релаксации, полученные из измерения $\tan \delta$ (кривая 1) и ТСТ (кривые 2–5): 2 — $U_1 = 0,1$ эВ, $\tau_{01} = 3 \times 10^{-5}$ с; 3 — $U_2 = 0,23$ эВ, $\tau_{02} = 1,73 \times 10^{-9}$ с; 4 — $U_3 = 0,28$ эВ, $\tau_{03} = 1,8 \times 10^{-10}$ с; 5 — $U_4 = 0,5$ эВ, $\tau_{04} = 2,5 \times 10^{-16}$ с [134].

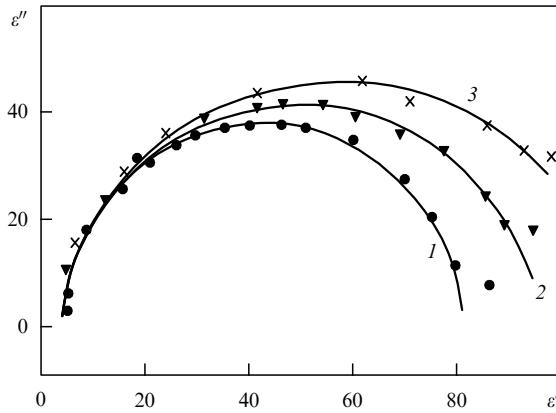


Рис. 7. Диаграммы Коула–Коула [134].

2.3. Термостимулированные токи во льду

Метод ТСТ деполяризации заключается в поляризации образца диэлектрика в электрическом поле при достаточно высокой температуре в течение времени, большего времени релаксации, быстрым охлаждением образца, снятии поляризующего поля, закорачиванием диэлектрика на электрометр и последующей регистрации электрического тока, протекающего через образец [10]. На температурной зависимости ТСТ возможен набор максимумов, соответствующих релаксации отдельных групп

дефектов. Для измерения спектра ТСТ поляризации диэлектрик охлаждают в отсутствии электрического поля, затем прикладывают электрическое поле и измеряют ток, протекающий через нагреваемый образец. Температурная зависимость ТСТ поляризации также характеризуется набором максимумов. Метод ТСТ обладает разрешающей способностью, позволяющей разделять группы релаксаторов, что трудно осуществить на переменном токе. Применимость метода ТСТ для анализа спектров времен релаксации более широкая, чем измерения $\tan \delta$ и ϵ , так как приборы, измеряющие ТСТ, обеспечивают точность отсчета на два порядка больше, чем при измерении добротности контуров. Кроме того при измерении ТСТ, в отличие от измерения $\tan \delta$, не надо настраиваться на основную гармонику поляризации.

На зависимости ТСТ деполяризации в беспримесном (БП) льду обычно наблюдались два основных максимума тока в районе температур 120 и 220 К [10, 60, 97, 135–141]. В одной из ранних работ Дэнджела и Риля с сотрудниками [142] низкотемпературный (НТ) максимум тока наблюдался при 110 К, затем ток изменял свое направление и при 125 К проявлялся минимум тока, что авторы [142] пытались связать с существованием сегнетоэлектрического перехода вблизи 100 К. Вблизи температуры 100 К как для чистого, так и для примесного HF-льда наблюдались скачкообразные изменения теплоемкости [68, 143], модуля Юнга [144], поляризации [13, 145–148]. В [149] природа НТ максимума ТСТ деполяризации объясняется захватом дефектов Бъеррума на ловушки с последующим их термическим освобождением при нагреве образца. На спектре ТСТ поляризации [150] в примесном HF-льде присутствовали максимумы ТСТ (примерно при 100 и 125 К). С ростом концентрации HF происходит смещение НТ максимума в сторону низких температур. Природу НТ максимума ТСТ в [150] связывают с релаксацией диполей H_2O , обусловленной миграцией L-дефектов. Согласно [25, 40] время релаксации зависит от концентрации L-дефектов и, следовательно, концентрации примеси HF:

$$\frac{1}{\tau} \propto n_L . \quad (2.21)$$

Из формулы (2.21) следует, что максимум ТСТ смещается в сторону низких температур с ростом концентрации HF. На зависимости ТСТ деполяризации льда с концентрацией примеси HF $n_{HF} = 9 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$ [150] максимумы ТСТ проявились при тех же температурах, однако после второго максимума ТСТ в районе 138 К наблюдался минимум отрицательного тока. Общий вид спектра ТСТ в [150], например наличие в нем максимума и минимума ТСТ, и их температурное положение хорошо совпадают с данными [142] и объясняются сегнетоэлектрическим переходом, однако авторы [142] связывают существование минимумов ТСТ с приэлектродными явлениями во льду. Возможность перехода кристаллической структуры льда в сегнетоэлектрическую фазу исследовалась методом ТСТ в [13, 145, 151, 152].

Представление о релаксации диполей H_2O , обусловленной миграцией L-дефектов и ответственной за проявление НТ максимума ТСТ, развиты в работах [97, 114, 135–141, 153]. С другой стороны, согласно [151] термостимулированный ток деполяризации при 125 К объясняется объемно-зарядовыми явлениями на блокирующую

ших электродах; в то же время в работе [135], НТ максимум ТСТ деполяризации наблюдался в случае как блокирующих, так и напыленных золотом электродов.

Объяснение результатов измерения ТСТ в чистом и примесном льду обычно ограничивалось применением формулы Буччи и Фиески [154] и закона Кюри–Вейсса [60]. Следует подчеркнуть, что при исследовании свойств льда как протонного полупроводника важную роль в объяснении эксперимента должен был бы играть конфигурационный вектор.

В [151] приведены параметры двух дополнительных релаксационных процессов во льду, проявляющиеся в виде максимумов ТСТ деполяризации в районе температур 150 и 160 К с энергиями активации 0,28 и 0,6 эВ и частотными факторами $1,2 \times 10^{-8}$ и $5 \times 10^{-17} \text{ с}^{-1}$. Форма экспериментально наблюдаемого НТ максимума удовлетворительно описывается формулой Буччи и Фиески [154]. Вместе с тем отмечается существование двух и даже трех релаксационных процессов, формирующихся в область НТ максимум ТСТ деполяризации [60]. Его параметры, по мнению авторов [137], не зависят от чистоты воды, тогда как в [150] отмечается зависимость его характеристик от примеси HF. Наблюдаются также пропорциональность значения НТ максимума напряженности поляризующего электрического поля E_p , а также независимость положения НТ пика T_m от E_p и температуры поляризации T_p [137, 138]. Установлено постоянство параметров НТ максимума для моно- и поликристаллических образцов льда [137]. В поликристаллических образцах льда концентрация дефектов возрастает за счет границ зерен, дислокаций и включений. В [137] сделан вывод, что НТ диэлектрическая релаксация не зависит от концентрации внешних дефектов. Зависимость ТСТ монокристаллов льда с добавками HF исследована в [145], где обнаружен максимум ТСТ при 107 К. Авторы [145] связывают наличие этого пика ТСТ с ионизационными дефектами H_3O^+ , генерируемыми примесью HF.

Максимум ТСТ вблизи 220 К [152], с одной стороны, обычно объясняют рассасыванием объемного заряда, с другой стороны, он приближенно описывается формулой Буччи и Фиески [154] и определяется как монорелаксационный [136]. В работе [142] сделан вывод об участии ионизационных дефектов в высокотемпературном релаксационном процессе, тогда как в [148] релаксации ионизационных дефектов приписывается максимум ТСТ при 107 К.

Таким образом, объяснения спектров ТСТ, имеющиеся в литературе, довольно противоречивы — отсутствуют механизмы релаксационных процессов во льду.

Современные измерения ТСТ во льду выполнены в [134].

Типичный спектр ТСТ поликристаллического льда показан на рис. 8. При скорости нагрева $c = 2,4 \text{ К мин}^{-1}$ пики ТСТ наблюдались при 127, 139, 158, 230 К. Установлена нелинейная зависимость $\ln I$ от $10^3/T$ для НТ пика [155]. В [60] обсуждается вероятный вклад трех различных релаксационных процессов в НТ максимум. Впервые в чистом льду удалось получить в явном виде на начальном фронте НТ пика максимум тока при 97 К (первый пик) с $U_1 = 0,1 \pm 0,01 \text{ эВ}$, $\tau_{01} = 3 \times 10^{-5} \text{ с}$, который не был получен другими авторами из-за наложения на него более сильного релаксационного процесса при 127 К (второй пик) с $U_2 = 0,23 \pm 0,01 \text{ эВ}$, $\tau_{02} = 1,73 \times 10^{-9} \text{ с}$,

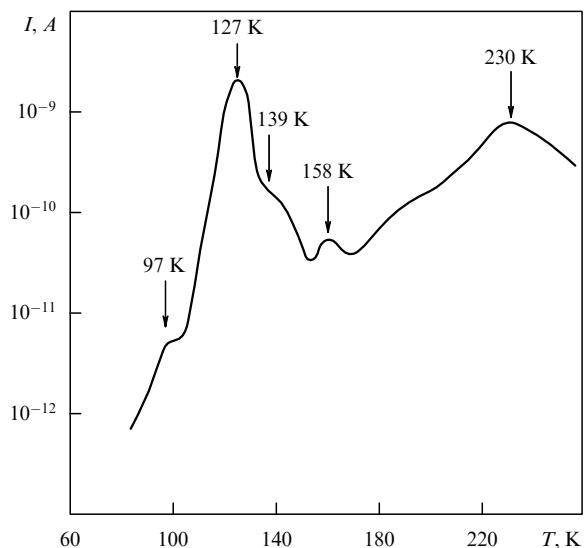


Рис. 8. Спектр ТСТ поликристалла льда при напряженности поляризующего поля $E_p = 1,5 \times 10^5 \text{ В м}^{-1}$, температуре поляризации $T_p = 240 \text{ К}$, времени поляризации $t_p = 15 \text{ мин}$, скорости нагрева $c = 4 \times 10^{-2} \text{ К с}^{-1}$ [134].

что было обусловлено повышенной концентрацией L-дефектов, влияющих на положение пика [60, 135].

Первый пик, по-видимому, можно объяснить туннельным движением ионных дефектов H_3O^+ , подвижность которых слабо зависит от температуры. В работе [156] отмечается отсутствие максимумов ТСТ при изменении температуры от гелиевой до 90 К. Здесь же на основании предположения, что заряд, рассчитанный из параметров этого максимума, пропорционален корню квадратному из концентрации HF, рассмотрен квантовомеханический характер реориентации диполей H_2O ионизационными дефектами H_3O^+ . В приведенном эксперименте этот максимум проявляется и в чистом поликристаллическом льду.

Методом термоочистки получены параметры пиков при 139 К (третий пик) и при 158 К (четвертый пик) с энергиями активации $U_3 = 0,28 \pm 0,06 \text{ эВ}$, $U_4 = -0,5 \pm 0,1 \text{ эВ}$, $\tau_{03} = 1,8 \times 10^{-10} \text{ с}$, $\tau_{04} = 2,5 \times 10^{-16} \text{ с}$ соответственно. Изменение температуры максимума (T_m) третьего пика для различных образцов составляло не более $\pm 3 \text{ К}$, для четвертого пика — не более $\pm 5 \text{ К}$. Энергия активации второго пика $U_2 = 0,23 \pm 0,01 \text{ эВ}$ хорошо совпадает с энергией активации $U = 0,235 \text{ эВ}$, полученной Жаккаром для диффузии L-дефектов [25].

Результаты измерений оказались в хорошем согласии с расчетами. Значения характеристических параметров первого-четвертого пиков сведены в табл. 1. При расчетах использовано уравнение, описывающее ТСТ деполяризации [10, 154],

$$j(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \exp\left[-\frac{1}{c\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{U}{kT'}\right) dT'\right], \quad (2.22)$$

где P_0 — начальная поляризованность; τ_0 — частотный фактор; U — энергия активации; c — скорость нагрева.

Из характеристик второго пика по формуле

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{Q}{S\varepsilon_0 E_p} \quad (2.23)$$

Таблица 1. Параметры максимумов ТСТД во льду

Номер максимума	T_m , К	U , эВ	$\tau_{0\text{эксп}}(T_m)$, с	$j(T)_{\text{max}}$, А м $^{-2}$	$P_0\text{расч.}$, Кл м $^{-2}$	$\tau_{0\text{расч.}}(T_m)$, с
1	97	0,1±0,01	$3,0 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-9}$	$0,1 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-5}$
2	127	0,23±0,01	$1,73 \times 10^{-9}$	$3,0 \times 10^{-7}$	$0,2 \times 10^{-5}$	$1,73 \times 10^{-9}$
3	139	0,28±0,06	$1,8 \times 10^{-10}$	$4,8 \times 10^{-8}$	$0,38 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-10}$
4	158	0,5±0,1	$2,5 \times 10^{-16}$	$6,0 \times 10^{-8}$	$0,31 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-16}$

была вычислена диэлектрическая проницаемость при $T = 130$ К. В (2.23) S — площадь образца, E_p — напряженность поляризующего поля. Полный деполяризационный заряд численно равен площади, ограниченной кривой второго пика,

$$Q = \int_0^\infty I dt. \quad (2.24)$$

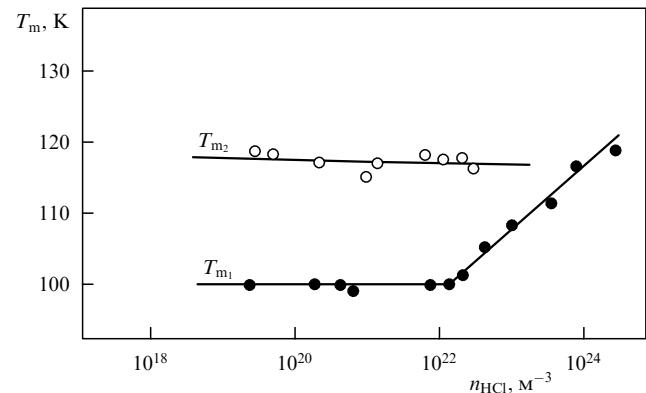
Величина $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ была равна 140 ± 10 . Согласно [46] в монокристалле льда при $T = 130$ К $\varepsilon_S \approx 130$. По оценкам авторов [135], следовавшим расчетам Жаккара [25] и Хубмана [71], из предположения ориентационной поляризации молекул H_2O , обусловленной дрейфом L-дефектов, $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = 162$. В поликристаллическом льду [14] $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty \approx 192$ при 135 К. Значение $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$, определенное из эксперимента, удовлетворительно согласуется с приведенными теоретическими и экспериментальными данными, подтверждая ориентационный характер второго пика.

Концентрация дефектов Бъеррума, рассчитанная из соотношения $N_B = P/(e_B d)$, составляла $\sim 9,4 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$, концентрация ориентированных молекул H_2O $n_{\text{H}_2\text{O}} = P/\mu$ была равна $1,6 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (P — поляризованность образца, e_B — эффективный заряд дефектов Бъеррума, равный $0,38e$; d — толщина кристалла; μ — дипольный момент молекулы H_2O).

После многократных измерений ТСТ одного образца T_m второго пика смешалась в область низких температур до 116,5 К, что обусловлено ростом концентрации дефектов Бъеррума при старении кристалла [150].

Можно с уверенностью утверждать, что спектры ТСТ в моно- и поликристаллическом льду свидетельствуют о существовании четырех групп релаксаторов и дают гораздо большую информацию о миграции протонов, чем спектры комплексной диэлектрической проницаемости. Диаграммы Коула–Коула также подтверждают существование групп релаксаторов. Такими релаксаторами являются H_3O^+ (первый максимум ТСТ), L-дефекты (второй максимум ТСТ), H_2O и OH^- (третий и четвертый максимумы ТСТ). D-дефекты, по-видимому, вносят вклад в близко расположенные третий и четвертый максимумы, тем более, что на рис. 7 одна из диаграмм может соответствовать нескольким наборам релаксаторов. На первый-четвертый максимумы ТСТ не влияет температура поляризации T_p , в то время как величина пятого максимума зависит от T_p , что свидетельствует о том, что этот максимум обусловлен объемным зарядом [10]. Подтверждение предложенного механизма поляризации во льду можно получить при внесении в кристалл льда примесей, способных изменить концентрацию дефектов Бъеррума. В беспримесном льду концентрация L-дефектов равна 10^{18} м^{-3} [137, 138], введение примеси NH_4OH уменьшает концентрацию L-

дефектов за счет аннигиляции. По-видимому, следует ожидать аналогичного уменьшения концентрации n_{OH^-} с ростом n_{NH_3} . Возможность избирательно изменять концентрацию тех или иных дефектов структуры позволяет раскрыть механизм их влияния на спектры ТСТ. С увеличением n_{HCl} в область низких температур в соответствии с (2.21) смешался второй пик, тогда как температурное положение первого максимума при малых концентрациях HCl ($< 5 \times 10^{-5}$ М) оставалось постоянным, а при относительно больших концентрациях ($> 5 \times 10^{-5}$ М) сдвигалось в область высоких температур (рис. 9). На рисунке 10 представлена серия зависимостей ТСТ деполяризации во льду как функция n_{HCl} , которая варьировалась в пределах $10^{-7} - 10^{-3}$ М. Из графиков видно изменение характеристик максимумов токов в зависимости от n_{HCl} . Наблюдается слабая зависимость характеристических параметров первого и второго максимумов от материала электродов (нержавеющая сталь, алюминий, медь) (рис. 11). На рисунках 9, 12 приведены экспериментальные данные о температурах первого и второго максимумов ТСТ, их максимальных значений, а также зарядах $Q_{1,2}$ в зависимости от концентрации HCl [134]. С ростом n_{HCl} имел место рост U_1 до 0,22 эВ, что объясняется лучшим разделением первого и второго релаксационных процессов, а также увеличением площади, ограниченной кривой первого максимума ТСТ, по закону $Q_1 \propto (n_{\text{HCl}})^{0,43}$, что обусловлено участием ионных дефектов H_3O^+ в релаксационном процессе [43, 38].

Рис. 9. Зависимости температур первого и второго максимумов ТСТ деполяризации от n_{HCl} в беспримесном льду [157].

Установленный механизм релаксации H_3O^+ , OH^- , L-, D-дефектов, H_2O непосредственно не связан с конкретной кристаллической структурой, например льда, он обусловлен особенностями водородных связей и будет проявляться во всех кристаллах, где они присутствуют.

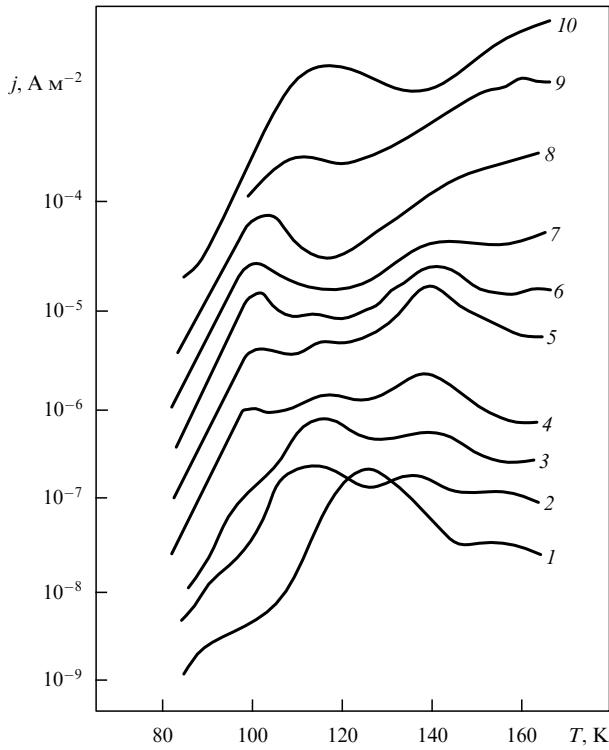


Рис. 10. Зависимость ТСТ деполяризации льда от температуры при различной концентрации примеси n_{HCl} [157]: 1 — БП-лед, 2 — $n_{\text{HCl}} = 4,8 \times 10^{-7}$ М, 3 — $n_{\text{HCl}} = 8,48 \times 10^{-7}$ М, 4 — $n_{\text{HCl}} = 1,7 \times 10^{-6}$ М, 5 — $n_{\text{HCl}} = 5 \times 10^{-6}$ М, 6 — $n_{\text{HCl}} = 1 \times 10^{-5}$ М, 7 — $n_{\text{HCl}} = 2,5 \times 10^{-5}$ М, 8 — $n_{\text{HCl}} = 4,88 \times 10^{-5}$ М, 9 — $n_{\text{HCl}} = 9,3 \times 10^{-5}$ М, 10 — $n_{\text{HCl}} = 1,2 \times 10^{-3}$ М ($E_p = 10^5$ В м^{-1} , $T_p = 240$ К, $t_p = 15$ мин, $c = 4 \times 10^{-2}$ К s^{-1}) [157].

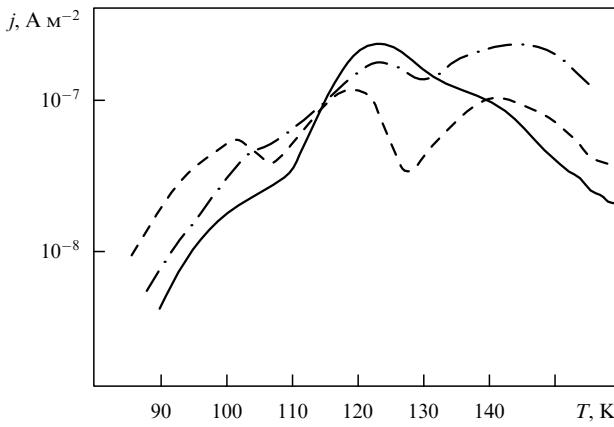


Рис. 11. Зависимость от температуры плотности ТСТ деполяризации льда с примесью HCl ($n_{\text{HCl}} = 1,7 \times 10^{-7}$ М) с электродами из нержавеющей стали (---), меди (- · -), алюминия (—). ($E_p = 10^5$ В м^{-1} , $T_p = 240$ К, $t_p = 15$ мин, $c = 4 \times 10^{-2}$ К s^{-1}) [159].

3. Электретные свойства льда

3.1. Феноменологическая теория

термостимулированных токов во льду

Плотность ТСТП можно найти, решив замкнутую систему уравнений для всех парциальных потоков дефектов. Полагая, что составляющие потоков не зависят от

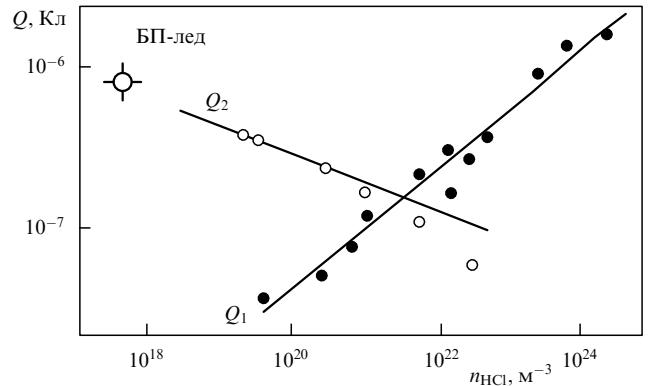


Рис. 12. Зависимости зарядов, соответствующих первому и второму максимумам, от n_{HCl} [157].

координаты, введем следующие обозначения: e_i и σ_i — эффективный заряд и проводимость i -го дефекта соответственно ($e_1 = -e_2$; $e_3 = -e_4$; $e_1 + e_3 = e$), e — заряд протона, $e_1 = 0,62e$, $e_3 = 0,38e$; $j_i(t)$ — проекция плотности i -го потока на ось x , $\Omega(t)$ и E — соответствующие проекции конфигурационного вектора и напряженности электрического поля на ось x . Для конфигурационного вектора и парциальных потоков согласно [25, 122] можно записать

$$\frac{d\Omega}{dt} = \sum_{i=1}^4 \eta_i j_i, \quad (3.1)$$

$$j_i = n_i v_i. \quad (3.2)$$

Здесь n_i и v_i — концентрации и скорости дефектов. Для удобства определения η_i составим табл. 2. Тогда для парциальных потоков имеем [157]

$$j_i = (e_i E - \eta_i \Phi \Omega) \sigma_i (e_i)^{-2}, \quad (3.3)$$

где $\Phi = 3,85kT_{\infty}$ [71], $r_{\infty} = 2,76\text{\AA}$, k — постоянная Больцмана, T — температура. С помощью (3.1) и (3.3) получим

$$\frac{d\Omega}{dt} = - \frac{\Omega}{[\Phi(\sigma_1/e_1^2 + \sigma_B/e_B^2)]^{-1}} + E \left(\frac{\sigma_1}{e_1} - \frac{\sigma_B}{e_B} \right), \quad (3.4)$$

здесь $\sigma_i = \sigma_1 + \sigma_2$; $\sigma_B = \sigma_3 + \sigma_4$

Таблица 2. Парциальные потоки дефектов структуры монокристалла льда

H_3O^+	OH^-	L	D
$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
$\eta_i = +1$	$\eta_i = -1$	$\eta_i = -1$	$\eta_i = +1$
$e_i = +e_1$	$e_i = -e_1$	$e_i = -e_3$	$e_i = +e_3$

Высокочастотная объемная удельная проводимость [25, 40]

$$\sigma_{\infty} = \sigma_i + \sigma_B. \quad (3.5)$$

Поскольку в начальный момент времени $t = 0$ поляризация отсутствует ($\Omega|_{t=0} = 0$), то, решая (3.4) относительно

Ω , получим

$$\frac{\Omega(t)}{E} = \exp \left[- \int_0^t \frac{dt'}{\tau_D(t')} \right] \int_0^t \left(\frac{\sigma_i}{e_i} - \frac{\sigma_B}{e_B} \right) \times \\ \times \exp \left[- \int_0^{t'} \frac{dt''}{\tau_D(t'')} \right] dt'. \quad (3.6)$$

С учетом четырех типов носителей заряда выражение для плотности ТСТ поляризации принимает вид

$$j(t)_{\text{TCTP}} = \sum_{i=1}^4 e_i j_i = E(\sigma_i + \sigma_B) - \Phi \Omega \left(\frac{\sigma_i}{e_i} - \frac{\sigma_B}{e_B} \right) = \\ = E(\sigma_i + \sigma_B) - \left(\frac{\sigma_i}{e_i} - \frac{\sigma_B}{e_B} \right) \Phi E \times \\ \times \exp \left[- \int_0^t \frac{dt'}{\tau_D(t')} \right] \int_0^t \left(\frac{\sigma_i}{e_i} - \frac{\sigma_B}{e_B} \right) \times \\ \times \exp \left[- \int_0^{t'} \frac{dt''}{\tau_D(t'')} \right] dt', \quad (3.7)$$

$$j_1(t) = \frac{j(t)}{E} - (\sigma_i + \sigma_B) = - \frac{e_p}{c \tau_D} \exp \left[- \frac{1}{c} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau_D} \right] \times \\ \times \int_{T_0}^T \left(\frac{\sigma_i}{e_i} - \frac{\sigma_B}{e_B} \right) \exp \left[\frac{1}{c} \int_{T_0}^{T'} \frac{dT''}{\tau_D} \right] dT'. \quad (3.8)$$

В (3.7), (3.8) приняты следующие обозначения: $c = dT/dt$ — скорость нагрева,

$$\frac{1}{\tau_D} = \Phi \left(\frac{\sigma_i}{e_i^2} + \frac{\sigma_B}{e_B^2} \right), \quad e_p = \left(\frac{\sigma_i}{e_i} - \frac{\sigma_B}{e_B} \right) \left(\frac{\sigma_i}{e_i^2} + \frac{\sigma_B}{e_B^2} \right)^{-1}.$$

Рассмотрим систему уравнений для плотности ТСТ деполяризации в образце кристаллического льда с омическими электродами:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Omega}{dt} &= \sum_{i=1}^4 \eta_i j_i, \\ j_i &= \frac{\sigma_i}{e_i^2} (e_i E - \eta_i \Phi \Omega), \quad E = 0, \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\Omega}{dt} &= - \frac{\Omega}{\tau_D(t)}, \\ \Omega|_{t=0} &= \Omega_0. \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

Решая (3.10) относительно Ω , имеем

$$\Omega(t) = \Omega_0 \exp \left[- \int_0^t \frac{dt'}{\tau_D(t')} \right]. \quad (3.11)$$

С учетом (3.10) плотность ТСТ деполяризации

$$j_{\text{TCTD}}(T) = \sum_{i=1}^4 e_i j_i = - \sum_{i=1}^4 \frac{\sigma_i \eta_i \Phi \Omega(t)}{e_i} = \\ = - \frac{\Omega_0 e_p}{\tau_D} \exp \left[- \frac{1}{c} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau_D} \right]. \quad (3.12)$$

Теоретическая зависимость, выражаемая формулой (3.8), представлена на рис. 13. Из графика следует, что после прохождения положительных токов имеют место минимумы ТСТ. Графики ТСТ поляризации с учетом статической проводимости и без нее полностью совпадают.

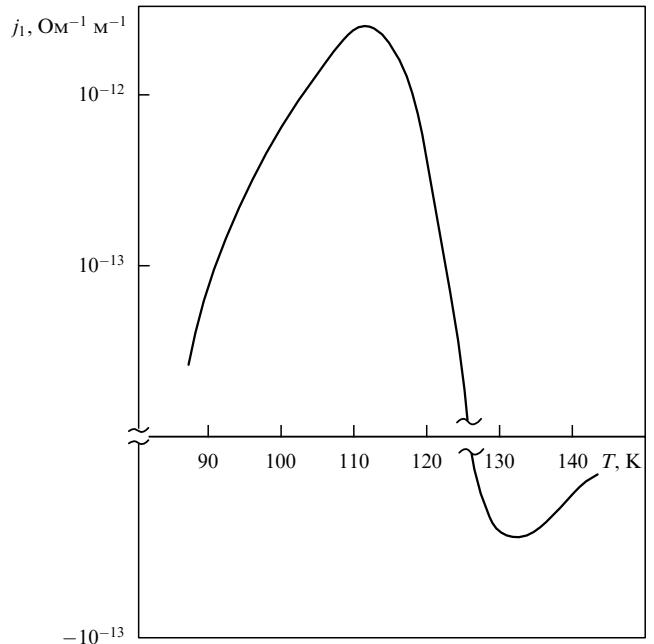


Рис. 13. Теоретическая зависимость $j(T)$, рассчитанная по формуле (3.8) [157, 159].

дают. При температуре вблизи 130 К имеет место минимум отрицательного тока. Плотность ТСТ поляризации имеет максимумы и минимумы при тех же температурах, что и на экспериментально наблюдаемых кривых ($T \approx 110$ и 125 К). Параметры релаксаторов, использованные в расчетах, близки к реальным, некоторые из них получены экспериментально.

Таким образом, теоретически доказано, что отрицательные ТСТ во льду обусловлены релаксацией четырех типов дефектов: ионизационных (H_3O^+ , OH^-) и ориентационных (L, D) и отражают те свойства льда, которые связаны с протонной релаксацией.

3.2. Отрицательные

термостимулированные токи во льду

Отрицательные ТСТД в беспримесном (БП) льду наблюдались в [6] и объяснялись образованием гомозаряда и приэлектродными явлениями. Эти токи ранее не связывались с внутренними свойствами льда.

Одна из новаторских работ, посвященных исследованию ТСТД во льду, была выполнена Энгельгардтом и Рилем [147, 149]. Джохари и Джонс, анализируя большое число результатов исследований ТСТ во льду, установили, что два факта можно считать надежно установленными: спектр ТСТ многокомпонентный, а токи деполяризации соответствуют разряду гетерозарядного электрета [60–62].

Получение надежных результатов измерения ТСТД стало возможным с помощью установки [158] при использовании стандартных, тщательно приготовленных образцов из химически чистой, дважды дистиллированной и обезгаженной воды, характеризующейся удельной объемной электрической проводимостью не более 5×10^{-5} Ом⁻¹ см⁻¹.

Теоретическое описание спектров ТСТД и ТСТП во льду при омических электродах приводит к заключению, что при разряде гомозарядного электрета из льда ТСТП

и ТСТД могут менять знак. Экспериментальную проверку этого вывода теории начнем с БП-льда.

На рисунке 14 приведены кривые ТСТД, полученные в результате термоочистки, которая заключалась в том, что после достижения температуры T_j , на 5–6 К превышающей температуру максимума T_m , образец быстро охлаждался до T_0 ; последующий нагрев за время $t_j \approx 15$ –20 мин создавал в образце отрицательные токи (ОТ). Положения минимумов ОТ оставались неизменными для определенных пиков ТСТ, подвергаемых термоочистке. После термоочистки второго максимума пик ОТ наблюдался при 116 К, при термоочистке третьего максимума — при 126 К.

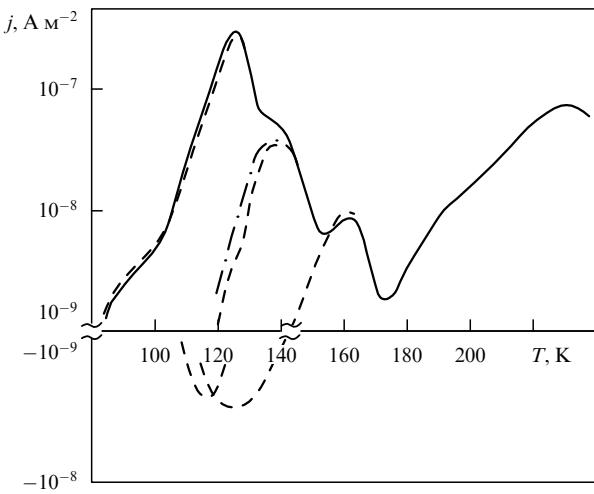


Рис. 14. Зависимость от температуры плотности ТСТ деполяризации: — ТСТ БП-льда; - - - ТСТ образца, подвергнутого термоочистке; - · - ТСТ того же образца, подвергнутого повторной термоочистке после выдержки при $T = 135$ К в течение $t_j = 15$ –20 мин ($E_p = 10^5 \text{ В м}^{-1}$, $T_p = 240 \text{ К}$, $t_p = 15$ мин, $c = 4 \times 10^{-2} \text{ К с}^{-1}$ [159]) [114].

Результаты расчета представлены на рис. 15, где изображены теоретические зависимости ТСТ деполяризации для различных концентраций ионных (H_3O^+) и ориентационных (L) дефектов, рассчитанные по формуле (3.12). На рисунке 16 приведены экспериментальные вторые максимумы ТСТ деполяризации БП-, примесного HCl- и NH_4OH -льда. Из сравнения приведенных кривых следует удовлетворительное качественное согласие экспериментальных данных с расчетными. Вместе со смещением температурного положения второго пика в область низких температур наблюдалась слабая зависимость его амплитуды с ростом концентрации NH_4OH . В указанном концентрационном диапазоне для примеси NH_4OH заряд, численно равный площади, ограниченной кривой второго максимума, по порядку величины был соизмерим с соответствующим зарядом в случае БП-льда. Машинный расчет по известной формуле Буччи и Фиески (2.22) показал, что площадь под кривой первого максимума уменьшается по закону $Q \propto (n_L)^{0.43}$. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_S - \epsilon_\infty$ для 130 К, определенная по формуле

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{Q}{E_p \epsilon_0 S}$$

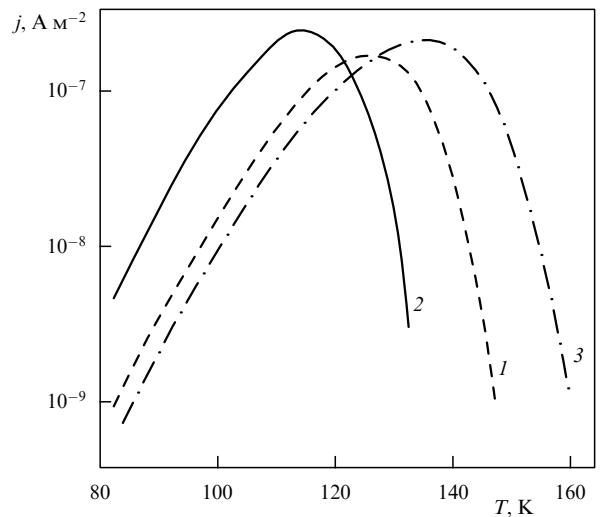


Рис. 15. Теоретические зависимости плотности ТСТ деполяризации, рассчитанные по формуле (3.12) для различных концентраций H_3O^+ и L-дефектов [159]: 1 — $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{18} \text{ м}^{-3}$, $n_L = 10^{12} \text{ м}^{-3}$, 2 — $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $n_L = 5 \times 10^{12} \text{ м}^{-3}$, 3 — $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{17} \text{ м}^{-3}$, $n_L = 5 \times 10^{11} \text{ м}^{-3}$ [114].

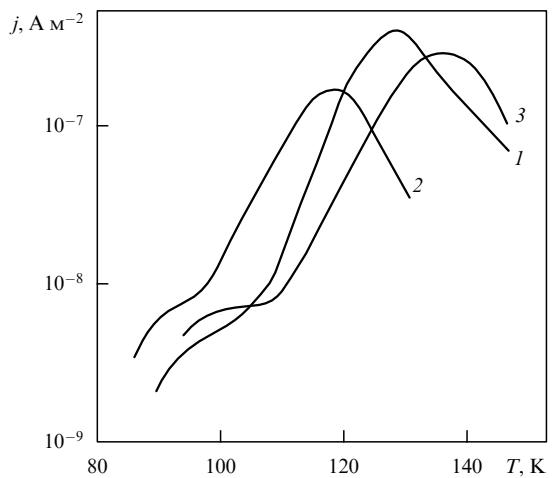


Рис. 16. Экспериментальные зависимости от температуры плотности ТСТД: 1 — БП-льд, 2 — HCl-льд ($n_{\text{HCl}} = 4.8 \times 10^{-7} \text{ M}$), 3 — NH_4OH -льд ($n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5 \times 10^{-7} \text{ M}$) [114, 159].

и полученная из характеристик первого пика для примесного льда с концентрацией $\text{HCl} 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, оказалась равной 300 ± 10 , что соответствует модели [122], и совместно с зависимостями Q , T_m от n_{HCl} , n_{NH_3} свидетельствует об участии ионизационных (H_3O^+) и L-дефектов в релаксационных процессах при 100 и 127 К соответственно [114].

Наряду с экспериментальными зависимостями ТСТ на рис. 17 представлена теоретическая зависимость ТСТД, рассчитанная по формуле (3.12). Имеется качественное согласие расчетных данных с экспериментальными [157, 159].

Таким образом, отрицательные токи, обусловленные разрушением гомозаряда, предсказанные развиваемой теорией и зафиксированные экспериментально в спектрах ТСТ деполяризации БП-, HCl- и NH_4OH -льда, отражают те свойства льда, которые связаны с измене-

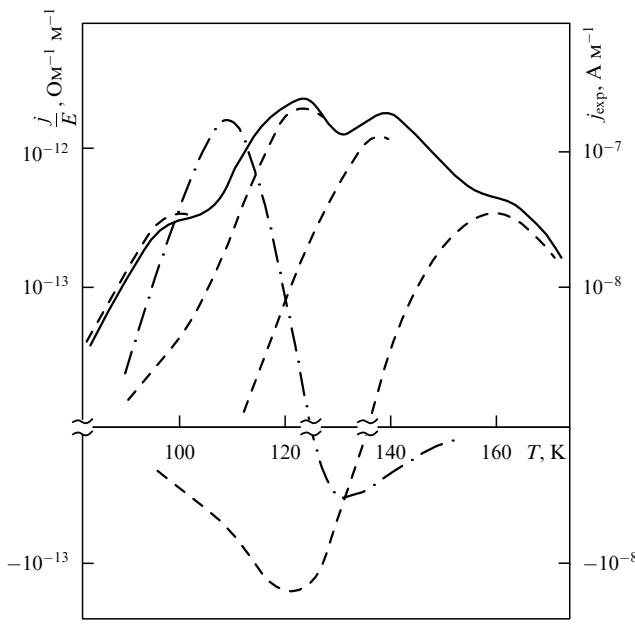


Рис. 17. Зависимости ТСТД от температуры: — — экспериментальная зависимость ТСТ деполяризации HCl-льда ($n_{\text{HCl}} = 8,5 \times 10^{-7}$ М), - - - экспериментальная зависимость плотности ТСТ деполяризации того же образца, подвергнутого термоочистке, - · - теоретическая зависимость, рассчитанная по формуле (3.12) ($E_p = 10^5$ В м⁻¹, $T_p = 240$ К, $t_p = 15$ мин, $c = 4 \times 10^{-2}$ К с⁻¹ [159]).

нием конфигурационного вектора. После разрушения гетерозаряда происходит изменение конфигурационного вектора, определяющее электретное состояние льда. Возникающий при этом электретный заряд создается релаксацией протонов, мигрирующих по водородным связям. Именно этим процессом определяется Ω_0 , а также σ_i и σ_b , фигурирующие в формуле (3.12). Концентрация дефектов структуры, определяемая содержанием протонно-донарной и протонно-акцепторной примеси, входит в Ω_0 , σ_i , σ_b и определяет положение и величину максимумов и минимумов в спектрах ТСТ.

Электретное состояние во льду, формирующееся при термостимулированной деполяризации, зависит от двух факторов — поляризующего электрического поля и конфигурационного вектора, а электретный заряд создается протонной релаксацией на водородных связях.

Закономерности протонной релаксации, приводящие к возникновению электретного состояния, зависят от особенностей водородной связи, поэтому они должны проявляться не только во льду, но и в кристаллах, содержащих структурно связанную воду.

4. Кинетическая теория поляризации и деполяризации кристаллов с водородными связями

4.1. Комплексная диэлектрическая проницаемость

Феноменологическая теория накопления объемного заряда в диэлектриках и полупроводниках под действием электрического поля впервые была предложена Макдональдом [160]. Как было показано в работах [161, 162], в области низких температур существенное влияние

на диэлектрическую релаксацию оказывают неучтенные Макдональдом туннельные переходы.

Процессы переноса рассмотрены для идеальной решетки: мы пренебрегаем как существованием ловушек, так и рекомбинацией–диссоциацией носителей заряда. Расстояние между положениями равновесия a принято равным параметру решетки. Такое приближение при протонной релаксации не выглядит слишком грубым.

При воздействии внешнего электрического поля происходит перераспределение носителей заряда, поэтому потенциальный рельеф, полагаемый прямоугольным, будет зависеть не только от координаты x , но и от времени t . Для упрощения вычислений рассматриваем перенос одного типа носителей заряда, противоположно заряженный носитель считаем малоподвижным, электроды полагаем блокирующими.

Из условия перехода релаксаторов между соседними состояниями $i-1$, i , $i+1$ следует система кинетических уравнений [163]

$$\frac{\partial n_i(t)}{\partial t} = A_{i-1,i}^- n_{i-1} - (A_{i,i-1}^+ + A_{i,i+1}^-) n_i + A_{i+1,i}^+ n_{i+1}, \quad (4.1)$$

здесь n_i — концентрация ионов в i -м состоянии; $A_{i,j}^\pm$ — вероятности переходов иона в единицу времени из состояния i в состояние j , их можно представить в виде

$$A_{i,j}^\pm = \frac{v_0}{2} \left[\exp \left(-\frac{U \pm |\Delta U_{i,j}|}{kT} \right) + B_{i,j}^\pm \right]. \quad (4.2)$$

В (4.2) $|\Delta U_{i,j}|$ — изменение высоты потенциального барьера при переходе из состояния i в состояние j :

$$|\Delta U_{i,j}| = \begin{cases} q \left[\varphi(x_i) - \varphi \left(x_i + \frac{a}{2} \right) \right], & i < j, \\ q \left[\varphi \left(x_i - \frac{a}{2} \right) - \varphi(x_i) \right], & i > j. \end{cases} \quad (4.3)$$

В (4.2), (4.3) v_0 — частота колебаний ионов в отдельной потенциальной яме, U — высота потенциального барьера, q — заряд иона, k — постоянная Больцмана, φ — потенциал электрического поля, $B_{i,j}^\pm$ учитывают подбарьерные туннельные переходы между соседними состояниями в квазиклассическом приближении согласно [161, 162]:

$$B_{i,j}^\pm = \frac{1}{kT} \int_{|2\Delta U_{i,j}|, 0}^{U \pm |\Delta U_{i,j}|} \exp \left\{ -\frac{E}{kT} - \frac{2\delta}{\hbar} \times \right. \\ \left. \times [2m(U \pm |\Delta U_{i,j}| - E)]^{1/2} \right\} dE, \quad (4.4)$$

$$B_{i,j}^- = \eta + \beta |\Delta U_{i,j}| - W_k \left(1 + |\Delta U_{i,j}| \frac{1}{kT} \right), \quad (4.5)$$

$$B_{i,j}^+ = \eta - \beta |\Delta U_{i,j}| + W_k \left(1 - |\Delta U_{i,j}| \frac{1}{kT} \right) - \frac{2|\Delta U_{i,j}| W_\tau}{kT}, \quad (4.6)$$

где $W_k = \exp(-U/kT)$, $W_\tau = \exp[-(8\delta^2 m U/\hbar^2)^{1/2}]$.

В (4.5), (4.6) введены обозначения

$$\eta = W_\tau \left(1 + 2b \sum_{k=0}^{\infty} A_k C^{2k} \right) + W_k \sum_{k=0}^{\infty} A_k b^{k+1}, \quad (4.7)$$

$$\beta = \left(\frac{2m\delta^2}{\hbar^2 U} \right)^{1/2} W_{\text{r}} \left[1 + \sum_{k=0}^{\infty} A_k C^{2k+1} \left(2b^{1/2} - \frac{2k+1}{c} \right) \right] + \frac{4m\delta^2}{\hbar^2} W_k \sum_{k=0}^{\infty} A_k b^k. \quad (4.8)$$

Здесь δ — ширина барьера, m — масса иона, $b = 2\delta^2 m k T / \hbar^2$, $c = \sqrt{U/kT} - \sqrt{b}$, $A_k = 2^k (-1)^k / (2k+1)!!$.

Целесообразно преобразовать конечно-разностное уравнение (4.1) в уравнение типа Фоккера–Планка. Используя (4.2), (4.3), (4.5), (4.6) и ограничиваясь линейным приближением в разложении потенциалов $\varphi(x_i \pm a/2)$ по $a/2$, а также учитывая, что $E = -\partial\varphi/\partial x$, находим [163]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \mu \frac{\partial(En)}{\partial x}. \quad (4.9)$$

В (4.9) коэффициенты диффузии D и подвижности μ имеют вид

$$D = \frac{v_0 a^2 \eta}{2}, \quad \mu = \frac{v_0 a^2 q}{2} \left(\beta + \frac{W_{\text{r}}}{kT} \right). \quad (4.10)$$

Кинетическое уравнение (4.9) необходимо решать совместно с уравнением Пуассона

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0} (n - n_0) \quad (4.11)$$

и при граничных условиях

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0, d} = \frac{\mu}{D} nE \Big|_{x=0, d}, \quad \int_0^d E dx = U_0 \exp(i\omega t), \quad (4.12)$$

где U_0 — амплитуда приложенного внешнего электрического напряжения, d — толщина диэлектрика, ω — угловая частота внешнего электрического поля, n_0 — равновесная концентрация ионов.

Начальное условие имеет вид

$$n(x, 0) = n_0. \quad (4.13)$$

Выразив x , t и E через безразмерные величины

$$\xi = \frac{x}{a}, \quad \tau = \frac{Dt}{a^2}, \quad z = \frac{E}{E_0} \quad (4.14)$$

и введя обозначения

$$\rho = n - n_0, \quad \gamma = \frac{\mu a E_0}{D}, \quad \psi = \frac{aq}{\epsilon \epsilon_0 E_0}, \quad \Theta = \psi \gamma n_0, \quad (4.15)$$

систему уравнений (4.9), (4.11), а также граничные и начальные условия (4.12), (4.13) получим в преобразованном виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} - \gamma \frac{\partial(\rho z)}{\partial \xi} - \Theta \rho, \quad \frac{dz}{d\xi} = \psi \rho, \\ \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0, d/a} &= \gamma(n_0 + \rho)z \Big|_{\xi=0, d/a}, \\ \int_0^{d/a} z d\xi &= \frac{d}{a} \exp \frac{i\omega \tau a^2}{D}, \quad \rho(\xi, 0) = 0. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Нелинейная система уравнений (4.16) точно не решается, однако часто $\gamma < 1$, и в этом случае z и ρ можно разложить в ряды по γ :

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} z_n \gamma^n, \quad \rho = \sum_{n=1}^{\infty} \rho_n \gamma^n. \quad (4.17)$$

Для измерения тангенса угла диэлектрических потерь, как правило, используются малые напряженности электрического поля, в связи с чем в (4.17) достаточно ограничиться линейными по γ членами

$$z = z_0 + z_1 \gamma, \quad \rho = \rho_1 \gamma. \quad (4.18)$$

Подставляя (4.18) в (4.16), имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial \xi^2} - \Theta \rho_1, \quad \frac{\partial z_0}{\partial \xi} = 0, \\ \frac{\partial \rho_1}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0, d/a} &= z_0 n_0, \quad \rho_1(\xi, 0) = 0, \\ \int_0^{d/a} z_0 d\xi &= \frac{d}{a} \exp \frac{i\omega \tau a^2}{D}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Как видно из (4.19), $z_0 = \exp(i\omega \tau a^2/D)$. Уравнение (4.19) решается методом преобразования Лапласа. В "изображении" решением (4.19) служит [163]

$$\rho_1(p) = \frac{n_0}{p - i\omega a^2/D} \frac{1}{\sqrt{p + \Theta}} \times \times \frac{\cosh(\sqrt{p + \Theta} \xi) - \cosh[\sqrt{p + \Theta}(\xi - d/a)]}{\sinh(\sqrt{p + \Theta} d/a)}. \quad (4.20)$$

Переходя в выражении (4.20) к оригиналу в переменных x и t и учитывая (4.15), (4.18), находим

$$\rho(x, t) = -\frac{4\mu n_0 E_0}{d} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin^2(\pi k/2) \cos(\pi k x/d)}{1 + i\omega \tau_k} \times \times \left[\exp(i\omega t) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right) \right]. \quad (4.21)$$

Из (4.21) следует, что распределение носителей заряда описывается суммой пространственных гармоник, причем ненулевой вклад вносят только нечетные гармоники, каждая из которых характеризуется своим временем релаксации τ_k :

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{\tau_{dk}}, \quad (4.22)$$

где $\tau_M = \epsilon \epsilon_0 / \mu q n_0$ — максвелловское время релаксации, а $\tau_{dk} = d^2 / \pi^2 k^2 D$ — время релаксации, обусловленное диффузией.

Согласно (4.22) целесообразно различать следующие случаи: максвелловская релаксация при $\tau_{dk} \gg \tau_M$, диффузионная релаксация при $\tau_M \gg \tau_{dk}$, промежуточный случай при $\tau_M \sim \tau_{dk}$. Как и в работах [161, 162], туннелирование релаксаторов приводит к недебаевской дисперсии ниже характеристической температуры [163]

$$T_S = \frac{1}{2k} \left(\frac{\hbar^2 U}{2\delta^2 m} \right)^{1/2}. \quad (4.23)$$

С увеличением номера гармоник время релаксации уменьшается, поэтому при $t \gg \tau_1$ существует периодическое решение [163]

$$\rho(x, t) = -\frac{4\mu n_0 E_0}{d} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin^2(\pi k/2) \cos(\pi kx/d)}{1 + i\omega\tau_k} \exp(i\omega t). \quad (4.24)$$

С помощью (4.24) вычислим поляризованность, усредненную по координате:

$$P(t) = \frac{8\mu n_0 E_0}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin^2(\pi k/2)\tau_k}{k^2(1 + i\omega\tau_k)} \exp(i\omega t). \quad (4.25)$$

Энергию электрического поля, рассеянную в единице объема за период, определим из выражения

$$Q = \overline{\operatorname{Re} E \operatorname{Re} \frac{\partial P}{\partial t}}. \quad (4.26)$$

В (4.26) черта означает усреднение по времени.

Вычислим мнимую часть диэлектрической проницаемости

$$\epsilon'' = \frac{2}{\omega E_0^2} \overline{\operatorname{Re} E \operatorname{Re} \frac{\partial P}{\partial t}}. \quad (4.27)$$

Подставляя (4.25) в (4.27) и учитывая, что $\operatorname{Re} E = E_0 \cos \omega t$, имеем

$$\epsilon'' = \frac{8\mu q n_0}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau_k}{k^2} \frac{\sin^2(\pi k/2)\omega\tau_k}{1 + \omega^2\tau_k^2}. \quad (4.28)$$

Действительная часть диэлектрической проницаемости определяется из соотношения Крамерса–Кронига

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{8\mu q n_0}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau_k}{k^2} \frac{\sin^2(\pi k/2)}{1 + \omega^2\tau_k^2}. \quad (4.29)$$

4.2. Термостимулированные токи деполяризации

Измерение ТСТД осуществляется в особых экспериментальных условиях, при которых процесс поляризации для "замороженного" состояния кристалла завершен, поэтому число релаксаторов и их распределение в кристалле являются равновесными. В этом случае для определения концентрации дефектов структуры можно применить распределение Больцмана, что сильно упрощает задачу решения системы уже приведенных кинетических уравнений [164].

Модель кристалла представим системой достаточно глубоких m потенциальных ям–слоев [2]. Концентрация заряженных дефектов для i -го состояния определится по Больцману

$$n_i^0 = n_0 \exp \frac{q\varphi_i}{\Theta_p}, \quad n_{i-1}^0 = n_0 \exp \frac{q\varphi_{i-1}}{\Theta_p}, \quad (4.30)$$

откуда

$$n_i^0 = n_{i-1}^0 \exp \frac{q\Delta\varphi_{i,i-1}}{\Theta_p}, \quad (4.31)$$

где $\Delta\varphi_{i,i-1}$ можно считать разностью потенциалов между эквипотенциальными слоями i и $i-1$, q — эффективный

заряд, Θ_p — абсолютная температура поляризации: $\Theta_p = kT_p$.

Пренебрегая собственным полем релаксаторов, преобразуем выражение (4.31):

$$n_i^0 = n_{i-1}^0 \exp \frac{qaE_p}{\Theta_p},$$

или

$$n_i^0 = n_1^0 \alpha^{2(i-1)}. \quad (4.32)$$

В (4.32) $\alpha = \exp(qaE_p/2\Theta_p)$, a — параметр решетки.

По закону сохранения заряда

$$\sum_{i=1}^m n_i^0 = n_1^0 \alpha^0 + n_1^0 \alpha^2 + \dots + n_1^0 \alpha^{2(m-1)}. \quad (4.33)$$

Умножим обе части уравнения (4.33) на α^2 и вычтем из результата (4.33). Тогда

$$\alpha^2 \sum_{i=1}^m n_i^0 - \sum_{i=1}^m n_i^0 = n_1^0 \alpha^{2m} - n_1^0.$$

Значит,

$$\sum_{i=1}^m n_i^0 = \frac{n_1^0 (\alpha^{2m} - 1)}{\alpha^2 - 1}.$$

Поскольку

$$n = \sum_{i=1}^m n_i^0,$$

то с учетом (4.32)

$$n = \frac{n_1 (\alpha^{2m} - 1)}{\alpha^{2(i-1)} (\alpha^2 - 1)}.$$

Отсюда следует начальное условие

$$n_i^0 = \frac{n (\alpha^2 - 1)}{\alpha^{2m} - 1} \alpha^{2(i-1)}. \quad (4.34)$$

Здесь n — средняя концентрация дефектов в кристалле.

При хорошем контакте с электродами граничные условия имеют вид $n_0 = n_{m+1} = 0$, а деполяризация описывается уже приведенной системой взаимосвязанных нелинейных дифференциальных уравнений (4.1), характеризующих переходы заряженных релаксаторов:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{d\Theta} \beta &= -\lambda n_1 + \lambda n_2, \\ \dots &\\ \frac{dn_i}{d\Theta} \beta &= \lambda n_{i-1} - 2\lambda n_i + \lambda n_{i+1}, \\ \dots &\\ \frac{dn_m}{d\Theta} \beta &= \lambda n_{m-1} - \lambda n_m. \end{aligned} \quad (4.35)$$

По [3, 2]

$$\lambda = f v \exp \left(-\frac{U}{\Theta} \right), \quad (4.36)$$

$$f = \frac{v}{2av - v}. \quad (4.37)$$

Здесь v — скорость звука в кристалле, v — собственная частота колебаний частиц, U — энергия активации для движения заряда между слоями, $\beta = d\Theta/dt$.

Скорость перехода к равновесию определяется разностью концентраций частиц в слоях i . Систему (4.35) нет смысла преобразовывать к уравнению Фоккера–Планка [164]. Воспользуемся для решения приближением из [2, 3], где принято, что

$$n_i = \frac{n}{m} - \frac{n_{i+1} - n_i}{2}. \quad (4.38)$$

С помощью разложения

$$n_{i+1} = \sum_{k=1}^{m-1} A_k(\Theta) S_i^k, \quad (4.39)$$

в котором

$$S_i^k = \sqrt{\frac{2}{m}} \sin\left(\frac{k\pi i}{m} + \pi i\right), \quad (4.40)$$

представим систему уравнений (4.35) в виде

$$\begin{aligned} \frac{dA_k}{d\Theta} \sin\left(\frac{k\pi(i-1)}{m} + \pi(i-1)\right) \sqrt{\frac{2}{m}} \beta &= \lambda A_k \sqrt{\frac{2}{m}} \times \\ &\times \sin\left(\frac{k\pi(i-2)}{m} + \pi(i-2)\right) - 2\lambda A_k \sqrt{\frac{2}{m}} \times \\ &\times \sin\left(\frac{k\pi(i-1)}{m} + \pi(i-1)\right) + \lambda A_k \sqrt{\frac{2}{m}} \times \\ &\times \sin\left(\frac{k\pi i}{m} + \pi i\right). \end{aligned} \quad (4.41)$$

Комбинируя первый и третий члены правой части уравнения (4.41), находим

$$\frac{dA_k}{d\Theta} = -\frac{4\lambda}{\beta} A_k \cos^2\left(\frac{k\pi}{2m}\right). \quad (4.42)$$

С помощью (4.42) определяются параметры A_k :

$$A_k = a_k \exp\left[-\int_{\Theta_0}^{\Theta} \frac{4\lambda}{\beta} \cos^2\left(\frac{k\pi}{2m}\right) d\Theta\right]. \quad (4.43)$$

Подставим (4.39) и (4.40) в (4.38) и после преобразования с учетом (4.43) найдем концентрацию релаксаторов в i -м слое:

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{n}{m} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{m-1} a_k (S_i^k - S_{i-1}^k) \times \\ &\times \exp\left[-\int_{\Theta_0}^{\Theta} \frac{4\lambda}{\beta} \cos^2\left(\frac{k\pi}{2m}\right) d\Theta\right]. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Из (4.44) видна независимость мод релаксации, характеризуемых волновыми числами k . Чтобы вычислить a_k , используем начальные условия (4.34) и нормировку собственных функций (4.39) и (4.38), из которых следует

$$\sum_{k=1}^{m-1} S_i^{k_0} (S_{i+1}^k - S_{i-1}^k) = -2 \cos\left(\frac{k\pi}{2m}\right) \delta_{kk_0}, \quad (4.45)$$

где

$$\delta_{kk_0} = \begin{cases} 1, & k = k_0, \\ 0, & k \neq k_0. \end{cases} \quad (4.46)$$

При $\Theta = \Theta_0$ запишем (4.45) для n_{i+1} и n_i и после преобразований получим

$$\sum_{i=1}^{m-1} S_i^{k_0} (n_{i+1}^0 - n_i^0) = \frac{1}{2} a_k \sum_{k=1}^{m-1} \sum_{i=1}^{m-1} S_i^{k_0} (S_{i+1}^k + S_{i-1}^k - 2S_i^k). \quad (4.47)$$

Здесь

$$\sum_{i=1}^{m-1} S_i^{k_0} S_i^k = \frac{2}{m} \sum_{i=1}^{m-1} \sin\left(\frac{k_0\pi i}{m} + \pi i\right) \sin\left(\frac{k\pi i}{m} + \pi i\right).$$

Произведение синусов заменим разностью косинусов, тогда

$$\sum_{i=1}^{m-1} S_i^{k_0} S_i^k = \begin{cases} 1, & k = k_0, \\ 0, & k \neq k_0. \end{cases}$$

С учетом (4.34), (4.45) и (4.46) приходим к выражению

$$a_k = \frac{n}{2} \frac{(\alpha^2 - 1)^2}{(\alpha^{2m} - 1) \cos^2(k\pi/2m)} \sum_{i=1}^{m-1} S_i^k \alpha^{2(i-1)}. \quad (4.48)$$

Подставим (4.40) в (4.48) с учетом выражения для α , тогда суммирование (4.48) по i дает

$$\begin{aligned} a_k &= \sqrt{\frac{2}{m}} \frac{(\alpha^2 - 1)^2}{\alpha^{2m} - 1} [1 - (-1)^{m+k} \alpha^{2m}] \times \\ &\times \frac{n \tan(k\pi/2m)}{(\alpha^2 - 1)^2 + 4\alpha^2 \cos^2(k\pi/2m)}. \end{aligned} \quad (4.49)$$

В результате определяем концентрацию заряженных релаксаторов

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{n}{m} - \frac{n}{m} \frac{(\alpha^2 - 1)^2}{\alpha^{2m} - 1} \sum_{i=1}^{m-1} [1 - (-1)^{m+k} \alpha^{2m}] \times \\ &\times \frac{\tan(k\pi/2m)}{(\alpha^2 - 1)^2 + 4\alpha^2 \cos^2(k\pi/2m)} \times \\ &\times \left[\sin\left(\frac{k\pi i}{m} + \pi i\right) - \sin\left(\frac{k\pi(i-1)}{m} + \pi(i-1)\right) \right] \times \\ &\times \exp\left[-\int_{\Theta_0}^{\Theta} \frac{4\lambda}{\beta} \cos^2\left(\frac{k\pi}{2m}\right) d\Theta\right]. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Таким образом, скорость перераспределения зарядов между слоями зависит от отклонения внутренних параметров от равновесных значений, в результате чего заряженные релаксаторы совершают возвратно-поступательное движение внутри слоев.

Поляризованность кристалла определяется формулой

$$P = \frac{aq}{2} \sum_{i=1}^m (m-2i+1)(n_{m-i+1} - n_i). \quad (4.51)$$

Подставим (4.50) в (4.51). Поскольку плотность ТСТ $j = dP/dt = (dP/d\Theta)\beta$, окончательно находим

$$\begin{aligned} j &= -\frac{8aqn}{m} \left\{ \lambda (\alpha^2 - 1) \frac{\alpha^{2m} + 1}{\alpha^{2m} - 1} \times \right. \\ &\times \left. \sum_{k=1}^{(m-1)/2} \frac{\cos^2(\pi/2m)(m-2k+1)}{(\alpha^2 - 1)^2 + 4\alpha^2 \cos^2(\pi/2m)(m-2k+1)} \right\} \end{aligned}$$

$$\times \tan^2 \left(\frac{\pi}{2m} \right) (m - 2k + 1) \times \\ \times \exp \left[- \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{4\lambda}{\beta} \cos^2 \left(\frac{\pi}{2m} \right) (m - 2k + 1) d\theta \right]. \quad (4.52)$$

Знак минус означает, что направления вектора плотности тока и напряженности электрического поля противоположны.

Для нашего случая $k \ll m, m \gg 1$.

Разлагая тригонометрические функции в ряд, можно упростить (4.52) и получить формулу, удобную для расчета на ЭВМ:

$$j = - \frac{8aqn}{m} \lambda \sum_{k=1}^{(m-1)/2} \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{\pi^2 \lambda (2k-1)^2}{\beta m^2} dT \right). \quad (4.53)$$

Здесь $k = 1, 2, 3, \dots, \beta = dT/dt$.

5. Протонная релаксация в кристаллогидратах и слюдах

5.1. Релаксирующие дефекты структуры.

Спектры ТСТД в кристаллах с водородными связями

В сложных кристаллических структурах, содержащих воду и радикалы OH^- (кристаллогидраты, слюды), набор релаксаторов включает помимо дефектов Бьеррума молекулы воды. Что касается других возможных релаксаторов, то они связаны мощными химическими силами и могут проявляться только при достаточно низких температурах, когда оказываются конкурентоспособными туннельные переходы.

На рисунках 18–20 представлены спектры плотности ТСТД оникского талька, слюды флогопита и мусковита при различных значениях T_p и E_p . Для первых шести максимумов зависимости $j_{\max} = f(E_p)$, $j_{\max} = f(T_p)$ (рис. 21) соответствуют дипольной поляризации [10]. Плотность ТСТД в седьмом максимуме не пропорци-

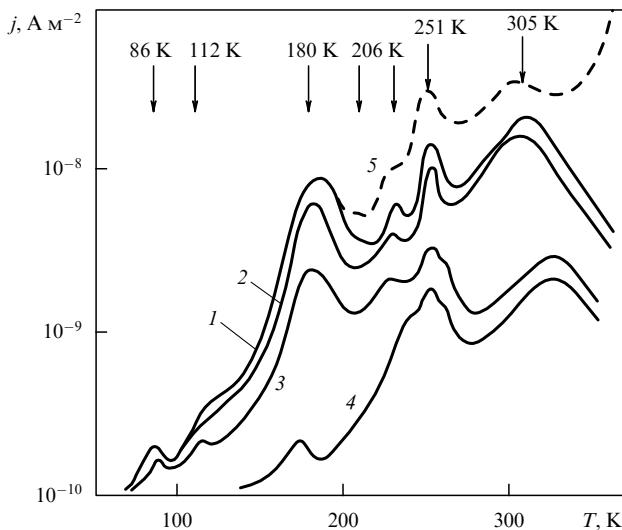


Рис. 18. Зависимость плотности ТСТД талька от температуры при разных температурах прокаливания и $E_p = 2 \times 10^5 \text{ В м}^{-1}$, $T_p = 300 \text{ K}$: 1 — без прокаливания, 2 — $T_{\text{an}} = 473 \text{ K}$, 3 — $T_{\text{an}} = 1023 \text{ K}$, 4 — $T_{\text{an}} = 1323 \text{ K}$, ТСТ поляризации без прокаливания $E_p = 2 \times 10^5 \text{ В м}^{-1}$, $c = 0,1 \text{ К с}^{-1}$ [166].

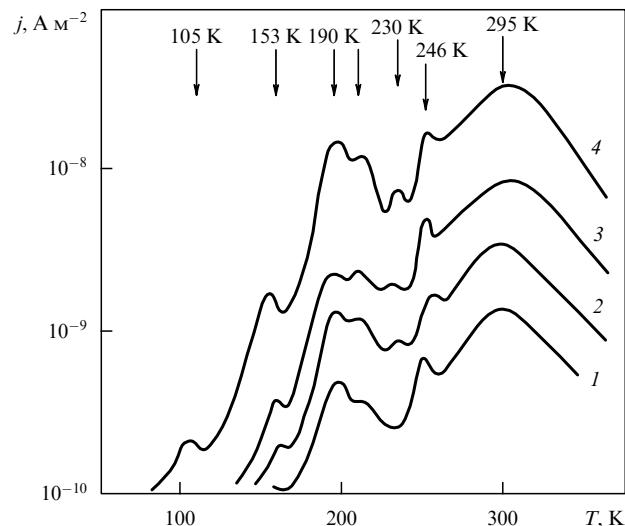


Рис. 19. Зависимость плотности ТСТД мусковита от температуры и E_p при $T_p = 300 \text{ K}$, $t_p = 15 \text{ мин}$: 1 — $E_p = 2 \times 10^5 \text{ В м}^{-1}$, 2 — $E_p = 5 \times 10^5 \text{ В м}^{-1}$, 3 — $E_p = 10^6 \text{ В м}^{-1}$, 4 — $E_p = 5 \times 10^6 \text{ В м}^{-1}$, $c = 0,1 \text{ К с}^{-1}$ [166, 178].

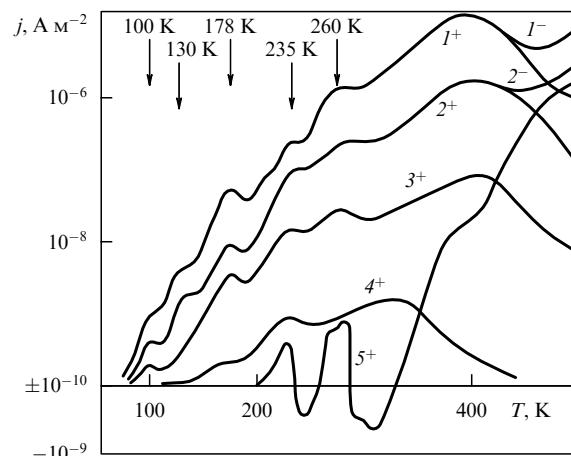


Рис. 20. Спектр плотности ТСТД флогопита для $E_p = 10^6 \text{ В м}^{-1}$, $T_p = 373 \text{ K}$, $d = 30 \text{ мкм}$: I^+ , I^- — природный, 2^+ , 2^- — $T_{\text{an}} = 873 \text{ K}$, 3^+ , 3^- — $T_{\text{an}} = 1073 \text{ K}$, 4^+ — $T_{\text{an}} = 1373 \text{ K}$, 5^+ — спектр плотности ТТДП. Знак около цифры показывает полярность образца [179].

нальна E_p . С понижением T_p , независимо от температуры прокаливания T_{an} , седьмой максимум смещается в область низких температур и может даже перекрывать шестой максимум. При фиксированной температуре поляризации T_p положение седьмого максимума зависит от температуры прокаливания образца. Поэтому можно предположить, что он обусловлен релаксацией объемного заряда.

Для оникского талька максимумы ТСТД наблюдались при температурах 86, 112, 180, 206, 230, 251, 305 K. Максимумы ТСТД в гипсе ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), медном купоросе ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [165, 166] и мусковите $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] (\text{OH})_2$ проявились при близких температурах, в слюде флогопите седьмой максимум значительно сместился (100, 130, 178, 206, 235, 260, 405 K; рис. 20). Первый и второй максимумы слабые и проявляются только при напряженностях поляризующего поля больше 10^5 В м^{-1} .

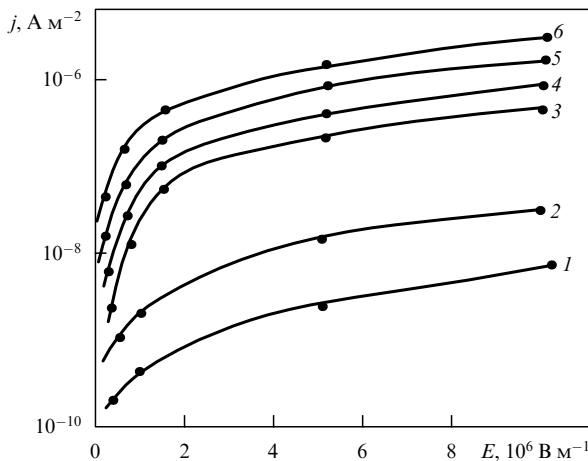


Рис. 21. Зависимость плотности ТСТД флогопита от E_p для максимумов: 1 — $T_m = 100$ К, 2 — $T_m = 130$ К, 3 — $T_m = 178$ К, 4 — $T_m = 206$ К, 5 — $T_m = 235$ К, 6 — $T_m = 257$ К [179].

В отличие от льда, где попытки активизировать молекулы воды несостоятельны из-за разрушения кристалла, термообработка ионных структур, содержащих воду, типа слюд, талька может служить эффективным способом определения степени участия диполей в релаксационном процессе.

Вторым способом воздействия на релаксаторы может быть легирование кристаллов протонно-донорной или протонно-акцепторной примесью.

Для выяснения природы максимумов, связанных с релаксацией молекул воды, образцы последовательно прокаливались при температурах от 473 до 1373 К. При $T_{an} = 473$ К большинство кристаллов теряет адсорбированную на расслоениях воду, что проявляется в значительном (на 1–2 порядка) уменьшении четвертого максимума. Десорбция наступает при $T_{an} = 570$ К [167].

После прокаливания при температуре выше 850 К в решетке талька начинаются первые структурные изменения за счет выхода молекул кристаллизационной воды [168], и при $T_{an} = 1323$ К этот процесс заканчивается. Для сульфата кальция этот процесс начинается при $T_{an} = 333$ К, для сульфата меди — при 573 К. Именно при этих температурах уменьшаются и исчезают третий максимумы (см. рис. 18). У слюды флогопита этот максимум исчезал при $T_{an} = 1037$ К [168, 169], что связано с наличием водных линз и газоводных включений (см. рис. 20). Влияние последних сказалось и на зависимости высоты третьего максимума от толщины образца (рис. 22). Согласно теоретическим расчетам притяжение диполя воды к нижнему пакету кремнекислородных тетраэдров слюды характеризуется энергией 0,23 эВ [168], что в пределах погрешности измерений близко к энергии активации молекул кристаллизационной воды (максимум 3) (табл. 3).

Кристаллы флогопита при прокаливании до 1373 К теряют не более 30% конституционных гидроксидов [168], в этом случае максимум 5 (235 К) полностью не исчезает. Аналогичные эффекты наблюдаются у талька, кристаллогидратов сульфата кальция и меди, мусковита [165, 166]. Значения энергии активации ионов OH⁻, рассчитанные из инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния [168, 170] и полученные для максимума 5 в спектрах ТСТД (табл. 3), в пределах

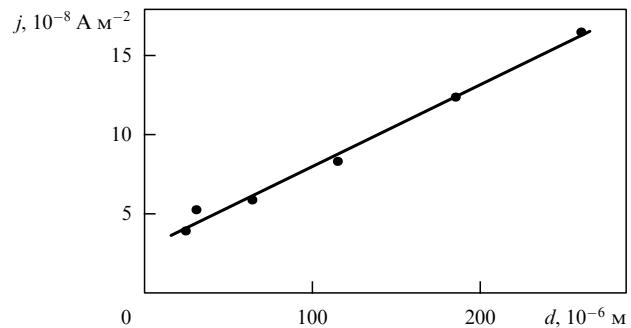


Рис. 22. Зависимость плотности ТСТД флогопита третьего максимума от толщины образца при $E_p = 10^6$ В м⁻¹, $T_p = 300$ К [179].

Таблица 3. Энергия активации, определенная по спектру ТСТД

Номер максимума	Тальк		Флогопит	
	T_m , К	U , эВ	T_m , К	U , эВ
1	86	0,06±0,01	100	0,05±0,01
2	112	0,09±0,02	130	0,17±0,02
3	180	0,19±0,02	178	0,25±0,03
4	206	0,25±0,03	206	0,31±0,03
5	230	0,32±0,04	235	0,40±0,04
6	251	0,41±0,04	260	0,49±0,05
7	305	0,40±0,06	405	0,35±0,05

погрешности совпадают, значит, максимум 5 связан с релаксацией ионов OH⁻.

Исследования природы максимумов 1, 2, 5 и 6 выполнялись по методике, предложенной в [171]. В результате легирования образцов в растворах HCl и NH₄OH различной концентрации максимумы 2 и 6 смешались относительно спектров эталонных образцов. Легирование проводилось в течение 60–100 сут. Для кристаллов, легированных HCl, в соответствии с формулой (2.21) наблюдалось смещение максимума 6 к низким температурам, а при легировании NH₄OH — в сторону высоких температур. В последнем случае имеет место значительное увеличение максимума 5 (рис. 23). Аналогичное движение максимумов ТСТ при легировании образцов характерно и для кристаллов льда [156].

Из сравнения спектров ТСТД и сопоставления значения энергий активаций следует, что максимум 2 как кристаллогидратов сульфатов, так и силикатов обусловлен релаксацией ионных дефектов H₃O⁺, а максимум 6 связан с образованием комплексов "вакансия + L-дефект" (VL) или "вакансия + D-дефект" (VD) [165]. В [172] энергия активации комплексов VL (VD) оценивается равной 0,4–0,5 эВ, что сравнимо с нашими результатами (табл. 3). Не исключается и образование комплексов междуузельной молекулы с L- и D-дефектами [173]. Типы релаксаторов и способы их ориентации указаны в табл. 4.

5.2. Электретные свойства флогопита

Для объяснения положения и величины максимума 7 в спектре флогопита потребовалась дополнительные исследования.

В спектрах токов термодеполяризации (ТТДП), применяемых для исследования электретов [174], было обнаружено изменение знака тока после изменения

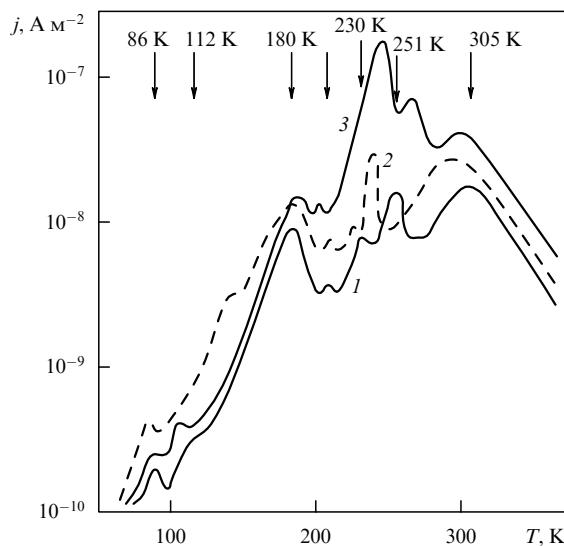


Рис. 23. Влияние легирования талька на спектр ТСТД: 1 — природный тальк, 2 — с примесью HCl ($n_{\text{HCl}} = 7,4$ моль l^{-1}), 3 — с примесью NH_4OH ($n_{\text{NH}_4\text{OH}} = 9,2$ моль l^{-1}). $E_p = 2 \times 10^5 \text{ В м}^{-1}$, $T_p = 300 \text{ K}$ [166].

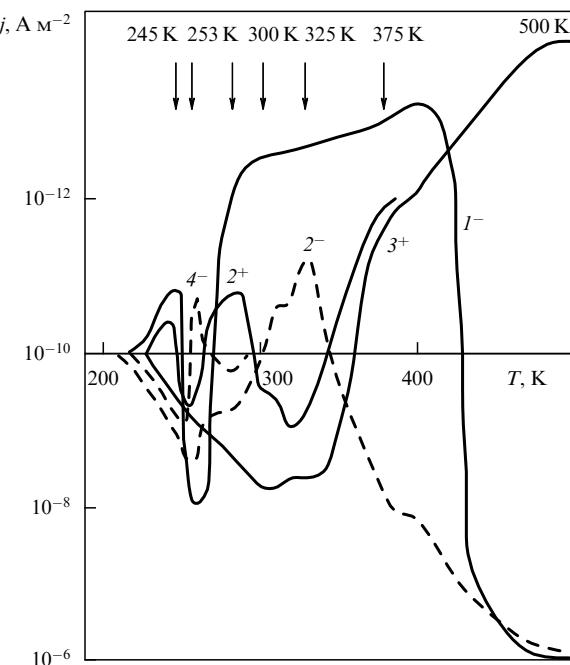


Рис. 24. Спектр плотности тока термодеполяризации флогопита для $T_{\text{an}} = 873 \text{ K}$: I — первый спектр, 2^+ и 2^- — то же через 15 сут, 3^+ — то же через 16 сут, 4^- — $T_{\text{an}} = 1073 \text{ K}$. Знак около цифры показывает полярность образца [179].

Таблица 4. Положение максимумов ТСТД, типы релаксаторов и механизм их ориентации во флогопите

Номер максимума	$T_m, \text{ K}$	Тип релаксаторов	Механизм ориентации
1	100	HSiO_4^{3-}	Туннелирование протона. Его переход внутри анионов и между ними.
2	130	H_3O^+	Ионизационный. Переход протона между молекулами H_2O .
3	178	H_2O (криSTALLизация) H_2O (адсорбированная на расстояниях)	Дипольный
4	206	OH^-	Ионизационный. Переход протона между молекулами H_2O .
5	235	VL (VD)	Ориентационный. Поворот молекул H_2O с образованием комплексов.
6	260		
7	405	$\text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-, \text{H}^+$	Межслоевая поляризация. Накопление и рассасывание заряда. Наложение электретного тока.

полярности образца. Плотность тока увеличилась от $10^{-10} \text{ A m}^{-2}$ при 220 K до 10^{-6} A m^{-2} при $450-500 \text{ K}$ (рис. 24). ТТДП снимались без поляризации и в отсутствии электрического поля. Полученные результаты свидетельствуют, что природные образцы флогопита являются электретами. Удалось получить из пластиночек флогопита при $T_p = 473 \text{ K}$, $E_p = 10^7 \text{ В м}^{-1}$, $t_p = 2 \text{ ч}$ термоэлектрет, в котором при комнатной температуре в закороченном состоянии электретный ток порядка 10^{-10} A сохранялся несколько месяцев.

ТТДП, появляющийся в результате разрушения электретного состояния, характеризуется максимумами, число которых соответствует числу монорелаксационных процессов [175]. Для вычисления заряда электрета суммировалась площадь под графиками ТТДП с учетом знака тока. Заряд составил $3 \times 10^{-7} \text{ Кл}$.

ТТДП измерялся не только для термоэлектрета, но и после получения спектра ТСТД. В обоих случаях возникла остаточная поляризация. На спектрах ТТДП зафиксировано семь максимумов (см. рис. 24), выделение которых оказалось затруднительным, так как метод термоочистки к термоэлектретам применить не удалось. Тем не менее по числу максимумов можно судить о числе релаксаторов, ответственных за электретное состояние.

Появление ТТДП обоих знаков можно объяснить возникновением электретного состояния в кристаллах флогопита. Наличие положительных максимумов связано с гетерозарядом, который образуется при замораживании ориентированных диполей и сместившихся в электрическом поле по водородным связям протонов. Полученная картина не противоречит теории Гросса [176, 175].

Гомозаряд, характеризующийся отрицательными максимумами, обычно образуется за счет инжектирования ионов или электронов из металлического электрода в кристалл. Со временем возможен переход гетерозаряда в гомозаряд вследствие нейтрализации смешанных к электродам ионов током проводимости. При этом часть гетерозаряда исчезает и число внедрившихся ионов, противоположных по знаку смешанным ионам, может превысить число связанных диполей [175, 177], что подтверждается нашими измерениями (см. рис. 24). При повторном получении спектра ТТДП через 15 сут часть гетерозаряда исчезает и остается максимум при $T = 325 \text{ K}$ (см. рис. 24, кривые I^- , 2^- , 2^+). При следующем измерении для обратной полярности образца в этой области температур также остается только уширенный отрицательный максимум, который впоследствии стабилизируется (кривые 2^+ и 3^+).

Таким образом, кристаллы флогопита характеризуются свойствами, присущими электретам, а именно, длительным сохранением заряда при сравнительно малом времени максвелловской релаксации; обращением знака от гетеро- к гомозаряду; наличием "внешней" и "внутренней" остаточных поляризаций; двумя различными направлениями ТТДП, причем имеет место объемное распределение гетеро- и гомозаряда. При высоких температурах прокаливания заряды рассасываются и электретные свойства исчезают (кривая 4⁻) [178, 179].

Спектры ТСТД и ТТДП свидетельствуют о том, что величина и положение максимума 7 ТСТД обусловлены электретным током. Гемант [180], Паджетт и Губкин [175] считают, что электреты могут получаться из веществ, которые содержат полярные группы, в частности ионы OH⁻. Можно предположить, что и максимум ТТДП при температуре 240 К обусловлен релаксацией с участием ионов OH⁻ (табл. 4), а максимум при температуре 375 К связан с рассасыванием объемного заряда, обусловленного миграцией ионов H₃O⁺, OH⁻ и протонов. Здесь, как во льду, оказывается изменение состояния протонной подсистемы [114]. Именно миграция протонов приводит к возникновению диполей H₃O⁺ и OH⁻, способствующих образованию электретного состояния. Можно считать, что протонная релаксация и есть причина появления электретного состояния флогопита.

5.3. Механизм миграции дефектов структуры в кристаллах с водородными связями

В [166] показано, что электрическая проводимость в слоистых кристаллах типа гипса и талька обусловлена, в основном, перемещением ионов OH⁻ при высоких температурах и ионов H₃O⁺ при низких температурах, при которых вероятно туннелирование протонов. Диэлектрическая релаксация также связана с миграцией протонов, что следует из зависимости $\ln \tau = f(1/T)$, построенной по спектрам $\tan \delta = f(v, T)$ в диапазоне температур 77–350 К [165]. Структуры талька Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂, мусковита KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂ характеризуются тем, что расстояние между слоями SiO₄⁴⁻ не превышает 1,8 Å, т.е. не больше длины водородного мостика [181], поэтому, как и в гипсе [166], можно предположить две возможности для диффузии дефектов H₃O⁺: 1) миграция ионов H₃O⁺ вдоль слоя воды и между молекулами H₂O соседних слоев; 2) миграция ионов H₃O⁺ между слоем H₂O и слоем ионов SiO₄.

Протон, находящийся между двумя соседними молекулами воды, под действием тепловых флуктуаций и приложенного электрического поля может преодолеть потенциальный барьер и сместиться вдоль водородной связи от одной молекулы воды к другой. При этом образуется ионный дефект H₃O⁺. Концентрацию этих дефектов можно увеличить путем введения протонодонорных примесей. Миграции протона отвечает перемещение иона H₃O⁺. При увеличении концентрации протонодонорной примеси электрическая проводимость возрастает (рис. 25), что согласуется с [166, 182].

Рассмотрим структуру конкретных кристаллов, например мусковита [183]. Здесь два слоя анионных групп SiO₄⁴⁻, связанных с ионами алюминия, образуют слои, ориентированные перпендикулярно оси С. В кристаллах мусковита и флогопита в части калиевых гнезд находятся молекулы воды, в некоторых же межпакетных

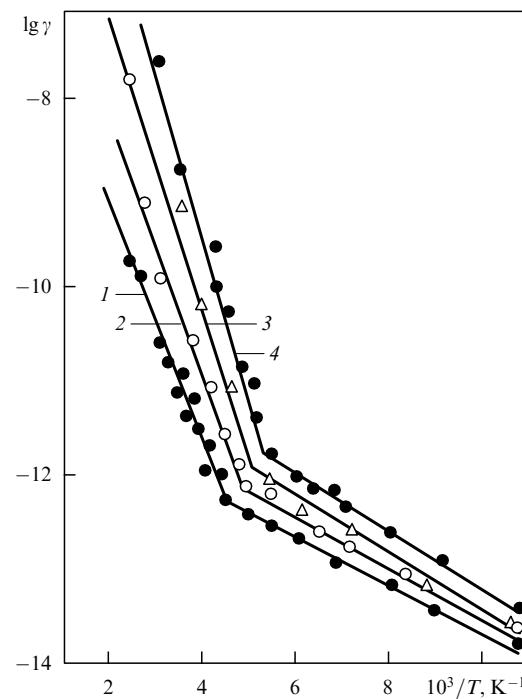


Рис. 25. Температурная зависимость удельной объемной электрической проводимости талька, легированного HCl: 1 — природный, $T_{an} = 1023$ К, 2 — $n_{HCl} = 3,3$ моль л⁻¹, 3 — $n_{HCl} = 4,9$ моль л⁻¹, 4 — $n_{HCl} = 8,2$ моль л⁻¹ [166].

зонах встречаются мономолекулярные водные прослойки [168].

Учитывая плотную упаковку слоев, можно допустить перекрытие электронных оболочек ионов кислорода, принадлежащих анионам SiO₄⁴⁻ и соседним молекулам H₂O, что подтверждается для кристаллогидрата сульфата кальция [184], являющегося слоистым кристаллом. В результате облегчается как надбарьерный, так и туннельный переходы протона от иона H₃O⁺, образовавшегося в слое воды, к близлежащему аниону SiO₄⁴⁻. В этом случае изменение направления ориентации является необходимым условием для дальнейшего перемещения носителя заряда. Изменение ориентации SiO₄⁴⁻ за счет поворота всего аниона маловероятно, гораздо более вероятен процесс переориентации протонированного аниона HSiO₄³⁻ за счет перехода протона от одного иона кислорода к другому внутри аниона, что отмечалось для кристаллогидратов сульфатов в работах [182, 185, 186, 166].

После переориентации аниона HSiO₄³⁻ происходит переход протона к соседнему аниону SiO₄⁴⁻, причем процесс его перехода по линии водородной связи является безактивационным и осуществляется туннельным механизмом с частотой порядка 10¹³ с⁻¹, что много больше 1/τ, где τ — время релаксации [166]. Следовательно, за время существования ориентации, благоприятной для перехода протона, он многократно переходит от одного аниона к другому, т.е. заряд протона распределен между ними поровну. Не менее вероятно участие ионов OH⁻ в процессе перехода протона между слоями.

Миграция дефектов H₃O⁺ между электродами через образец осуществляется следующим образом:

— образование дефектов H₃O⁺;

- переход протона от иона H_3O^+ к аниону SiO_4^{4-} и образование протонированного аниона HSiO_4^{3-} ;
 - переориентация протонированного аниона за счет перехода протона внутри него;
 - переход протона между ячейками анионной подрешетки, причем вновь образованный протонированный анион приобретает противоположную ориентацию;
 - переориентация второго протонированного аниона;
 - переход протона к молекуле воды и образование дефекта H_3O^+ :
- $$\text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_3\text{O}^+.$$

Таким же образом происходит миграция ионов OH^- , только в этом случае имеет место движение дефекта в обратном направлении (см. табл. 4).

Что касается L- и D-дефектов и комплексов VL и VD, то их вклад в электрическую проводимость очень мал. Механизм их перемещения из слоя в слой будет отличаться только на начальном этапе в момент образования ориентационных дефектов, так как протон может переходить к аниону SiO_4^{4-} только после поворота молекулы воды.

Можно сделать заключение, что миграция дефектов в слоистых кристаллогидратах сульфатов и силикатах обусловлена движением протонов через кристалл с образованием протонированных анионов. Таким образом, повороты ионов H_3O^+ , OH^- и диполей H_2O обеспечиваются миграцией протонов, которые и являются ответственными за процесс диэлектрической релаксации. Возможен также переход диполей в соседнюю вакансию с поворотом в направлении поля, т.е. релаксация полярных вакансий, рассмотренная в [2], однако этот процесс, как показывает расчет [2], маловероятен.

5.4. Релаксация при низких температурах

При низких температурах релаксационный процесс развивается в протонированных анионах HSiO_4^{3-} . При их релаксации происходит перемещение протонов от одного иона кислорода к другому как внутри, так и между анионами, поэтому ток, обусловленный релаксацией анионов HSiO_4^{3-} , будет мал. Энергия активации должна иметь низкое значение, поскольку переходы протона могут осуществляться не только активационным способом, но и за счет туннельного эффекта [166]. При движении молекулы сближаются, потенциальный барьер сужается, и для протона возрастает вероятность туннелирования [187].

Статистический анализ эксперимента выявил в спектре ТСТД флогопита при температуре около 100 К (см. рис. 21) слабый максимум ($I = 10^{-13} - 10^{-14}$ А) с энергией активации 0,05 эВ (см. табл. 3), для талька — 0,06 эВ при $T = 86$ К, причем его высота росла при увеличении концентрации примеси HCl.

После прокаливания кристаллов рассматриваемый максимум ТСТД не смешался, в то же время другие максимумы исчезали; лишь при температуре прокаливания выше 1200 К (флогопит), когда выделяются не только вся вода, но и часть протонов [168], максимум 1 уменьшался практически до нуля, следовательно, он обусловлен релаксацией анионной подрешетки, конкретно — протонированных анионов HSiO_4^{3-} (в силикатах) и HSiO_4^- (в кристаллогидратах сульфатов). Расчет-

ная концентрация протонированных анионов HSiO_4^{3-} порядка 10^{16} м^{-3} (табл. 5).

Таблица 5. Концентрация дефектов флогопита

Номер максимума	$T_m, \text{ К}$	Концентрация $n, \text{ м}^{-3}$
1	100	$1,2 \times 10^{16}$
2	130	$4,3 \times 10^{16}$
3	178	$2,0 \times 10^{18}$
4	206	$3,0 \times 10^{17}$
5	235	$2,2 \times 10^{18}$
6	260	$5,0 \times 10^{18}$
7	405	$3,5 \times 10^{20}$

При выполнении условия $m\omega^2/4\hbar \gg 1$ потенциал допустимо исследовать квазиклассическим методом. В нашем случае это требование выполняется. Для оценки коэффициента прохождения аппроксимируем потенциальный рельеф одномерным прямоугольным барьером, для которого выполняются условия $2mU(x)/\hbar^2 = K_0^2$ при $|x| \leq a$ и $U = 0$ вне этого интервала. Тогда

$$D = \left(1 + \frac{K_0^2}{2K\zeta} \sinh 2\zeta a \right)^{-1}, \quad (5.1)$$

где

$$K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad \zeta^2 = K_0^2 - K^2, \quad a = \frac{\delta}{2}.$$

Здесь энергия E — энергия протона.

Ширину потенциального барьера определим из [165]:

$$U = \frac{m\omega^2\delta^2}{8}, \quad \omega = 2\pi\nu, \quad \nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}. \quad (5.2)$$

Поскольку $U = 0,06$ эВ, получим $\delta = 1,08 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Расстояния между ионами кислорода в анионе SO_4^{2-} и между ионом кислорода и молекулой воды равны соответственно 1,215 и 1,35 \AA , а между анионами — 1,4 \AA , т.е. полученное значение ширины барьера приемлемо.

Энергия теплового движения протона при температуре 92 К не превышает 0,01 эВ, что недостаточно для преодоления барьера. Расчет по формуле (5.2) свидетельствует, что коэффициент прохождения имеет вполне определенное значение: у основания барьера с учетом энергии теплового движения $D = 8,4 \times 10^{-5}$, а на середине высоты барьера, где $E = U/2$, $D = 7,2 \times 10^{-3}$. Следовательно, у основания барьера проходит $8,4 \times 10^{-3}\%$, а в средней части — 0,72 % частиц, падавших на барьер, т.е. при миграции протонов внутри анионов SO_4^{2-} и между ними имеет место процесс туннелирования, что подтверждается результатами [181, 185], полученными для кристаллов сульфатов аммония дегидрофосфата калия.

Таким образом, можно считать установленным, что максимум 1 спектра ТСТД связан с релаксацией ионов HSO_4^- (сульфаты) или HSiO_4^{3-} (силикаты) и что миграция дефектов в гидросульфатах и гидросиликатах обусловлена эстафетным перемещением протонов по анионной подрешетке и слоям воды.

5.5. Диэлектрические потери

Для кристаллов онотского талька и гипса на рис. 26–29 представлены частотные и температурные спектры $\tan \delta$

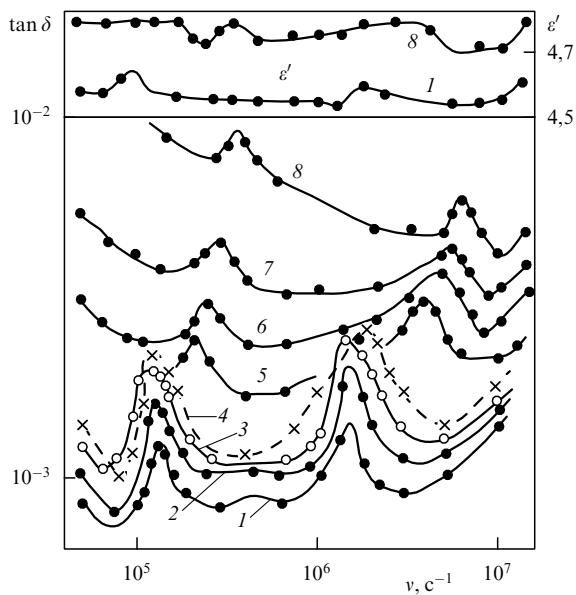


Рис. 26. Частотный спектр $\tan \delta$ и ϵ' талька для $T_{an} = 1023$ К при температурах: 1 — 80 К, 2 — 98 К, 3 — 112 К, 4 — 125 К, 5 — 150 К, 6 — 218 К, 7 — 250 К, 8 — 298 К [166].

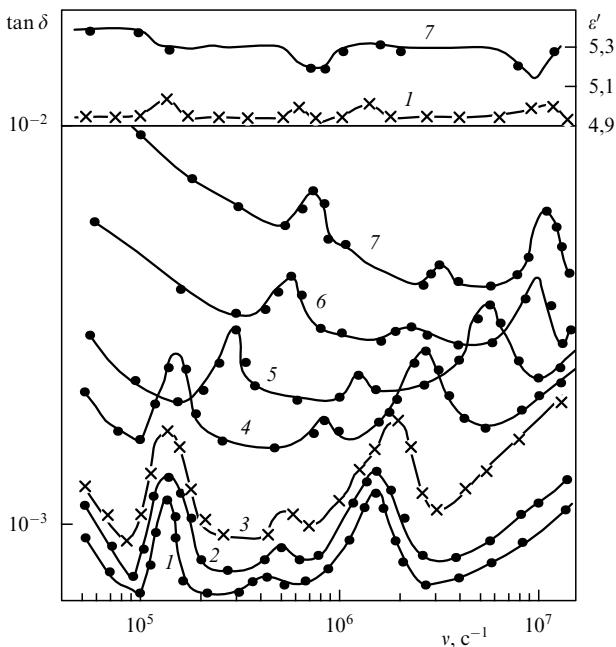


Рис. 27. Частотный спектр $\tan \delta$ и ϵ' гипса для $T_{an} = 393$ К ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) при температурах: 1 — 86 К, 2 — 112 К, 3 — 124 К, 4 — 150 К, 5 — 200 К, 6 — 273 К, 7 — 293 К [166].

и ϵ' в интервале температур 77–350 К. На частотной зависимости наблюдаются три максимума $\tan \delta$, из которых средний заметно уменьшается при прокаливании.

Смещение максимумов в область низких частот при понижении температуры свидетельствует об их релаксационной природе. Зависимость $\epsilon'(\omega)$ не имеет заметных областей дисперсии, поэтому построить диаграммы Коула–Коула $\epsilon'' = f(\epsilon')$ не представляется возможным, что характерно для ионных кристаллов [2].

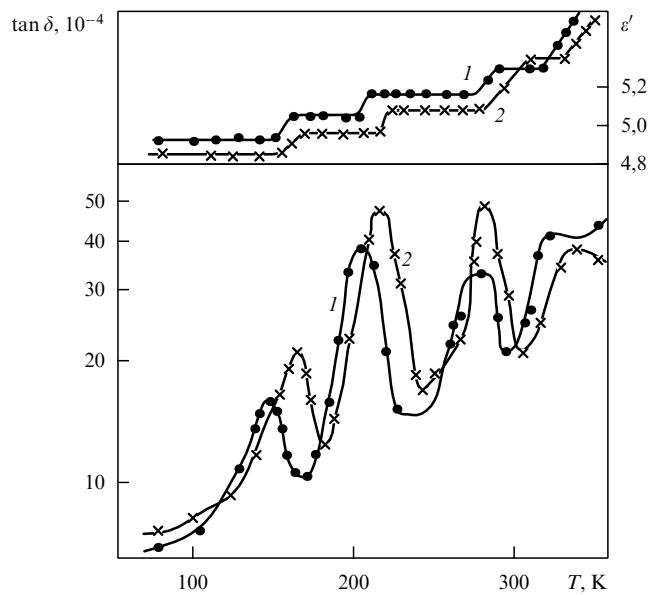


Рис. 28. Температурный спектр $\tan \delta$ и ϵ' гипса для $T_{an} = 393$ К ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$): 1 — $v = 7$ МГц, 2 — $v = 12$ МГц [166].

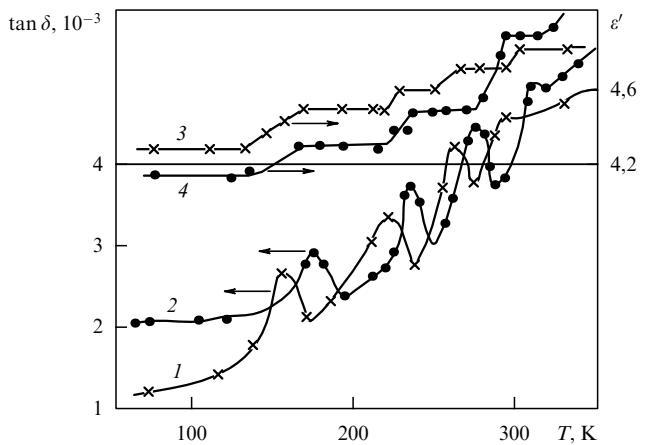


Рис. 29. Температурный спектр $\tan \delta$ и ϵ' талька для $T_{an} = 1023$ К: 1, 3 — $v = 7$ МГц, 2, 4 — $v = 12$ МГц [166].

На температурной зависимости $\tan \delta$ присутствуют четыре максимума (см. рис. 28, 29).

При уменьшении частоты с 7 МГц до 1 кГц в результате смещения в область низких температур первый максимум сместился в область температур ниже 80 К. Энергия активации рассчитывалась по формуле

$$U = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (5.3)$$

Ее значения приведены в табл. 6. Меньшее по сравнению с ТСД число максимумов на температурной зависимости $\tan \delta$ связано с тем, что перед измерением образцы освобождались от адсорбированной влаги, а релаксация объемного заряда не проявилась из-за значительных потерь на электропроводимость.

Для образцов, выдержанных в растворах HCl , обнаружено увеличение $\tan \delta$ и смещение максимумов в

Таблица 6. Энергия активации, определенная по спектру $\tan \delta = f(T)$

Номер максимума	Тальк		Гипс	
	T_m , К	U , эВ	T_m , К	U , эВ
1	160	$0,9 \pm 0,02$	145	$1,10 \pm 0,02$
2	220	$0,18 \pm 0,03$	210	$0,20 \pm 0,05$
3	265	$0,36 \pm 0,04$	270	$0,45 \pm 0,07$
4	310	$0,40 \pm 0,08$	320	$0,6 \pm 0,2$

область высоких частот, а после их прокаливания — в область низких частот. Из-за малой разрешающей способности метода, особенно при низких температурах, где ошибка измерений резко возрастает, не удалось выявить максимум $\tan \delta$, обусловленный релаксацией протонированных анионов.

При измерениях ниже критической температуры оказывается туннельный эффект (формула (4.23)). Из экспериментального графика $\ln \tau = f(1/T)$ (рис. 30) видно, что угол наклона прямой к оси абсцисс, однозначно определяющий энергию активации данного типа релаксатора, резко уменьшается в критической точке. Величина потенциального барьера не может измениться скачком, меняется его прозрачность D . Точный расчет сопряжен с математическими трудностями.

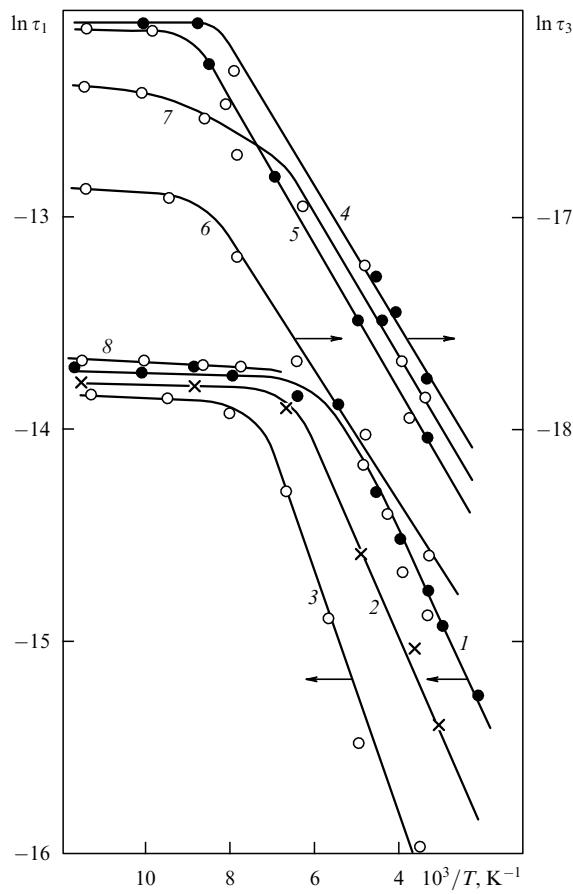


Рис. 30. Температурная зависимость времени релаксации диполей для первого и третьего максимумов $\tan \delta(T)$: 1, 4 — тальк, $T_{an} = 1023$ К, 2, 5 — гипс, $T_{an} = 393$ К, 3, 6 — природный гипс, 7, 8 — природный тальк [166].

Из сопоставления времени релаксации, энергии активации и положения максимумов $\tan \delta(T)$ и плотности ТСТД можно сделать вывод, что первый низкотемпературный максимум $\tan \delta$ обусловлен релаксацией ионов H_3O^+ , второй максимум объясняется релаксацией диполей кристаллизационной воды, третий максимум связан с релаксацией ионов OH^- , а четвертый обусловлен миграцией комплексов VL и VD [165].

5.6. Теоретические и экспериментальные спектры термостимулированных токов деполяризации

Рассмотренный механизм протонной релаксации хорошо вписывается в теорию, изложенную в разделе 4.2. Сравним экспериментальные спектры ТСТД флогопита с рассчитанными по формуле (4.53).

Физический смысл суммирования по k заключается в учете набора диполей с различной степенью закрепления. При $k = 1, 2, 3, \dots$ уравнение (4.53) дает три близко расположенных максимума, убывающих по амплитуде, которые, слившись, дают один уширенный максимум для данного типа релаксаторов. При $k = 3$ плотность тока уже очень мала, следовательно, различия в условиях закрепления диполей данного сорта несущественны.

Применяя уравнение (4.53) для каждой группы релаксаторов, можно построить теоретический спектр плотности ТСТД. При известных толщине и величине параметра a нетрудно найти количество слоев $m = d/a = 2,5 \times 10^5$ (иначе, m — эффективное число потенциальных ям в математической модели). При расчете плотности ТСТД для молекул воды используется эффективное значение заряда молекул $q_{eff} = \mu/r_{eff}$, где μ — дипольный момент, r_{eff} — эффективный радиус молекулы. Как показали расчеты, m находится в пределах $(1-5) \times 10^5$.

Совпадение теоретических и экспериментальных спектров вполне приемлемое (рис. 31). Значительный рост и смещение экспериментального седьмого максимума по сравнению с теоретическим вызваны наложением электретного тока, о чем уже говорилось. Для спектров ТСТД талька такого смещения не наблюдается [164]. Если учесть электретный ток при температурах выше 220 К, то плотность ТСТД, рассчитанная по

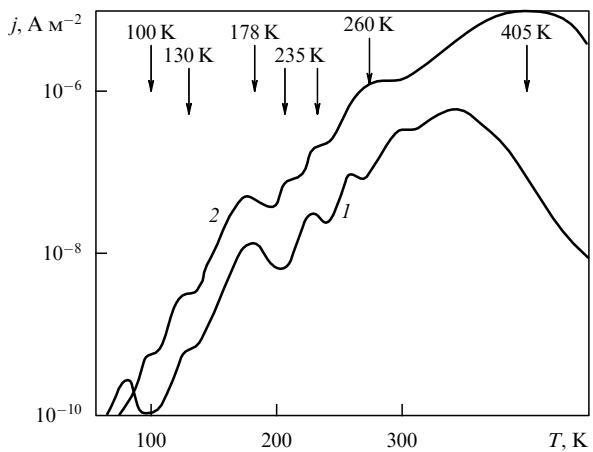


Рис. 31. Спектр плотности ТСТД флогопита: 1 — теоретический, рассчитанный по формуле (4.53), 2 — экспериментальный при $E_p = 10^6$ В м⁻¹, $T_p = 300$ К, $d = 5$ мкм, $c = 0,1$ К с⁻¹ [179].

(4.53), возрастает, что приводит к хорошему совпадению с экспериментальным спектром.

Следует иметь в виду замечание Ионшера [188] о том, что интерпретация измерений ТСТ с помощью идеального изотермического дебаевского отклика в соответствии с теорией Буччи и Фиески [1] является большим огрублением. Приведенная теория свободна от этого недостатка, так как опирается на решение системы кинетических уравнений (4.35) и, следовательно, полностью отражает релаксационный процесс (в рамках приближения Больцмана для определения концентрации релаксаторов). Сам механизм релаксации по существу тот же, что и во льду: релаксирующие дефекты H_3O^+ , OH^- , L, D, комплексы VL, VD, протонированные анионы ориентируются в электрическом поле в результате миграции протонов по водородным связям.

Таким образом, предложенный метод диэлектрической спектроскопии, включающий комплексное измерение ТСТД, ТТДП, $\tan \delta$, ϵ' , γ , τ и расчет плотности ТСТ с помощью кинетической теории релаксации (формула (4.53)), дает эффективное приближение для описания процесса диэлектрической релаксации.

6. Заключение

Выполненный обзор литературы обобщает с единой точки зрения исследование методом диэлектрической спектроскопии процессов протонной релаксации и электропереноса во льду и неорганических кристаллах, содержащих воду и радикалы OH^- . До сих пор эти направления научных исследований развивались независимо друг от друга, что приводило к недоразумениям и ошибкам. Например, расчет $\tan \delta$ в кристаллогидратах без учета релаксации дефектов Бъеррума не обеспечивал хорошего соответствия эксперименту [2]. Объяснение зависимости $\tan \delta$ от температуры и частоты, принятное в литературе, было неточным, так как учитывались диполи H_2O , OH^- , но не принимались во внимание L-, D-дефекты и ионы H_3O^+ [2].

При построении строгой теории диэлектрических потерь и ТСТ в кристаллах с водородными связями возникают серьезные вычислительные трудности: расчет релаксации ориентационных дефектов кристаллической решетки гексагонального льда на молекулярном уровне даже без учета объемного заряда дает трудно обозримые результаты [189].

До сих пор не удается полностью учесть парциальные потоки дефектов структуры льда (конфигурационный вектор) и квантовые эффекты при низких температурах. Приходится мириться с описанной в обзоре моделью многояймного потенциального рельефа, достаточно близкой к реальной структуре в случае кристаллогидратов и сплюд. Эти расчеты качественно соответствуют эксперименту, определяют границу перехода от дебаевской релаксации к квантовой.

Наиболее существенный вывод из проделанного анализа литературных источников состоит в том, что кристаллы с водородными связями являются протонными полупроводниками и диэлектриками, имеющими общий механизм релаксации протонов путем миграции по водородным связям с различной энергией активации и зарядами 0,38 и 0,52e. Другие релаксационные процессы проявляются, как правило, в квантовой области (релаксация ионов HSiO_3^- , HSO_4^-). Недостаточно изученной

остается релаксация объемного заряда, происхождение которого слабо исследовано. Можно уверенно утверждать, что электретное состояние формируется в кристаллах с водородными связями за счет релаксации дефектов Бъеррума, в особенности иона OH^- . Такой подход лишает правдоподобия предположения о возможности сегнетоэлектрических явлений во льду.

Строгая теория протонной релаксации в кристаллах с водородными связями должна позволить разобраться с нелинейными поляризационными эффектами и прежде всего с механизмом формирования электретного состояния, а также с квантовой поляризацией [190].

Возможность плодотворного применения в технике этих явлений очевидна.

Благодарности. Выражаю благодарность моим соавторам научных работ по рассмотренной проблеме Э.А. Азиеву, К.Ж. Биржанову, В.А. Миронову, В.Я. Медведеву, В.М. Тимохину.

Список литературы

1. Bucci G, Fieschi R. *Phys. Rev. Lett.* **12** (1) 91 (1964)
2. Тонконогов М П, Миронов В А *Изв. вузов. Сер. Физика* (1) 122 (1979)
3. Тонконогов М П *Диэлектрическая релаксация, электрический пробой и разрушение горных пород* (М.: Недра, 1975)
4. Лещенко М А, Поплавко Ю М *Укр. физ. ж.* **37** (6) 898 (1992)
5. Валенкевич В А, Мещик М С, Гудков О И *Изв. вузов. Сер. Физика* (3) 37 (1982)
6. Granicher H Z *Kristallografiya* **110** 432 (1958)
7. Granicher H, Jona F *Helv. Phys. Acta Suppl.* **5** 50 (1960)
8. Peterson S W, Levy H A *Acta Crystallogr.* (10) 70 (1957)
9. Steinemann A *Helv. Phys. Acta* **30** 581 (1957)
10. Гороховатский Ю А *Основы термодеполяризованного анализа* (М.: Наука, 1981)
11. Auty R P, Cole R H *J. Chem. Phys.* **20** (8) 1309 (1952)
12. Humbel F, Jona F, Scherrer P *Helv. Phys. Acta* **26** 17 (1953)
13. Glockman H P *Proc. of Symp. of Physics of Ice* (Münich (Germany), 1969) p. 502
14. Johari G P, Whalley E *J. Chem. Phys.* **75** (3) 1333 (1982)
15. Kawada S *J. Phys. Soc. J.* **44** (6) 1881 (1978)
16. Kawada S *J. Phys. Soc. J.* **47** (6) 1850 (1979)
17. Mounier S, Sixou P *Proc. of Symp. of Physics of Ice* (Münich (Germany), 1969) p. 562
18. Ruepp R, Käb M D *Physics of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 555
19. Worz O, Cole R H *J. Chem. Phys.* **20** 1309 (1952)
20. Bradley R S *Trans. Faraday Soc. (GB)* **53** 687 (1957)
21. Camp P R, Kizenick W, Arnold D *Physics of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 450
22. Eigen M L, de Maeyer L, Spatz H C *Colloquim on the Physics of Ice Crystals* (Zurich (Erlenbach), 1962)
23. Camplin G C, Glen G W, Paren J G J *Glaciology* **21** (85) 123 (1978)
24. Von Hippel A et al. *J. Chem. Phys.* **57** (6) 2561 (1972)
25. Jaccard C *Helv. Phys. Acta* **32** 89 (1959)
26. Johnstone J H L *Proc. Trans. Nova Scotia Inst.* **13** 126 (1912)
27. Takei L, Maeno N *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 73
28. Bernal J D, Fowler R H *J. Chem. Phys.* **1** 515 (1933)
29. Gianque W F, Stout J W *J. Am. Chem. Soc.* **58** 1144 (1936)
30. Meijering J L *Philips Res. Rep.* (12) 333 (1957)
31. Pauling L *J. Am. Chem. Soc.* **57** 2680 (1935)
32. Whalley E, Davidson D W, Heath J B R *J. Chem. Phys.* **45** 3976 (1966)
33. Long E A, Kekp J D *J. Am. Chem. Soc.* **58** 1829 (1936)
34. Bjerrum N K *Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* **21** 1 (1951)
35. Chen M S et al. *J. Chem. Phys.* **60** (2) 405 (1972)
36. Kuhn W, Thürkauf M *Helv. Chem. Acta* **41** 938 (1958)
37. Thürkauf M *Thesis University Basel* (1956)

38. Gränicher H *Physics of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 1
39. Gränicher H Z *Kristallografiya* **110** 450 (1958)
40. Jaccard C *Phys. Condens. Mater.* **3** 99 (1964)
41. Bilgram J H, Gränicher H *Phys. Condens. Mater.* **18** 275 (1974)
42. Steinemann A, Gränicher H *Helv. Phys. Acta* **30** 553 (1957)
43. Campin G C, Glen J W *Papers presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 256
44. Gränicher H *Physics of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 492
45. Nagle J F *J. Glaciology* **21** 315 (1978)
46. Ruepp R *Papers presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 179
47. Taubenberger R, Hubmann M, Gränicher H *Papers presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 194
48. Eigen M, de Mauer L Z. *Electrochem.* **60** 1037 (1956)
49. Boned C, Baroier A *Papers Presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 208
50. Camp P R, Kiszenik W, Arnold D *Proc. of Symposium of Physics of Ice* (Münich (Germany), 1969) p. 52
51. Itagaki K *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 92
52. Klinger J *Papers Presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 114
53. Worz O, Cole R H *J. Chem. Phys.* **51** (4) 1546 (1969)
54. Gough S R, Davidson D W *J. Chem. Phys.* **52** 5442 (1970)
55. Owston P G *Adv. Phys.* **7** 171 (1958)
56. Barna D E, Love I J *J. Chem. Phys.* **48** 4614 (1968)
57. Krüger G J *Thesis* (Stuttgart: Technische Hochschule, 1961)
58. Simon F E *Handbuch der Physik*. **10** 363 (1926)
59. Wollan E A, Dawidson D W, Shul C G *Phys. Rev.* **94** 1073 (1954)
60. Johari G P, Jones J J. *Chem. Phys.* **62** (10) 4213 (1975)
61. Johari G P, Jones S J *Proc. Roy. Soc. A* **349** 467 (1976)
62. Johari G P, Jones S J *J. Glaciology* **21** 259 (1978)
63. Kawada S, Ninuma J J. *Phys. Soc. Jpn.* **43** 715 (1977)
64. Onsager L, Dupuis M *Proc. of an Inter. Simp. of Electrolytes*. (Trieste – Oxford, June 1959) p. 27
65. Haida O, Suga H, Seki S *Proc. Jpn. Acad.* **49** 191 (1975)
66. Haida O et al. *J. Chem. Thermodyn. G* **815** (1974)
67. Haida O, Suga H, Seki S *J. Glaciology* **22** 155 (1978)
68. Van den Beukel A *Phys. Status Solidi* **28** 565 (1968)
69. Matsuo T et al. *Papers Presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 272
70. Pick M A, Wenzl H, Engelhardt H Z. *Naturforsch. A* **26** 810 (1971)
71. Hubmann M Z. *Phys. B* **32** 127 (1973)
72. Крячко Б С *ФТТ* **29** (2) 345 (1987)
73. Cohan N V et al. *Trans. Faraday Soc.* **58** 490 (1962)
74. Dunitz J D *Nature* (London) **197** 862 (1963)
75. Eisenberg D, Coulson C A *Nature* (London) **199** 368 (1963)
76. Hubmann M Z. *Physik B* **32** 141 (1979)
77. Taubenberger R *Papers Presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 187
78. Dantl G, Gregora I *Naturwiss Enschafsten* **55** 176 (1968)
79. Dantl G *Phys. Condens. Mater.* (7) 390 (1968)
80. Siegle G, Weithaze M Z. *Phys.* **219** 364 (1969)
81. Barbier A *These Doctorat es Sciences Physiques* (Universite de Pau, 1971)
82. Barbier A *These Doctorat es Sciences Physiques* (Universite de Pau, 1972)
83. Cazaban-Marque R *These Doctorat es Sciences Physiques* (Universite de Pau, 1972)
84. Evrard G *These Doctorat es Sciences Physiques* (Universite de Pau, 1971)
85. Lafarque C, Babin L *Proc XII-th Colloque Ampere Vol. 9* (Bordoax, 1963) p. 374
86. Le Petit J P *These Doctorat es Science Physiques* (Universite de Pau, 1971)
87. Jellinek H H G *J. Colloid. Interface Sci.* **25** 192 (1967)
88. Nakaya V, Marsumuto A *U.S. Army Snow Ice and Permafrost Res. Estab. Res. Paper*. 4 (1953)
89. Weyl W A J. *Colloid. Sci.* (6) 389 (1951)
90. Clausse M *Acad. Sci. Paris. B* **274** 649 (1972)
91. Hanai T *Kolloidn. Zh.* **171** 23 (1960)
92. Bell J P, Myat R W, Richards R E *Nature* (London) **230** 91 (1971)
93. Dupuy D *These Doctorat es Sciences Physiques* (Universite de Grenoble, 1970)
94. Tiller W A *J. Cryst. Growth.* (6) 77 (1969)
95. Young G, Salomon R E *J. Chem. Phys.* **48** (4) 1635 (1968)
96. Zaretskii A V *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 48
97. Apecis L, Pissis P *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 56
98. Cole R H, Worz O *Proc. of Symp. of Physics of Ice* (Münich (Germany), 1969) p. 546
99. Von Hippel A *J. Chem. Phys.* **54** (1) 145 (1971)
100. Takel I, Maeno M *J. Chem. Phys.* **81** (12) 6186 (1984)
101. Zaretskii A V et al. *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 49
102. Breckenridge R G *J. Chem. Phys.* **18** 913 (1950)
103. Breckenridge R G *Imperfections in Nearly Perfect Crystals* (New York: Wiley, 1952) p. 219
104. Gross G W *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **165** 380 (1965)
105. Levi L *Proc. Physics of Snow and Ice* (Sapporo, 1967) p. 159
106. Bilgram J H, Wenzl H, Mair G *J. Cryst. Growth* **20** 319 (1973)
107. Engelhardt H *Papers Presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 226
108. Gränicher H *Physics of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 1
109. Ryzhkin I *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 51
110. Onsager L *Physics of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 363
111. Von Hippel A, Knoll D B, Westphal W B *J. Chem. Phys.* **54** (1) 134 (1971)
112. Zaromb S, Brill R *J. Chem. Phys.* **24** 895 (1956)
113. Петренко В Ф, Рыжкин И А *ЖЭТФ* **90** (8) 558 (1987)
114. Азнев Э А и др. Препринт NT-25011 (Черноголовка: ИФТТ АН СССР, 1987)
115. Chai S Y, Vogelhut P O *Science* **148** 1595 (1965)
116. Sutherland B, Yang C N, Yang C P *Phys. Rev. Lett.* **19** 588 (1967)
117. Gross G W *Science* **138** 520 (1962)
118. Gränicher H et al. *Discuss. Faraday Soc.* **23** 50 (1957)
119. Gränicher H *Phys. Condens. Mater.* **1** 1 (1963)
120. Hammer C H *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 73
121. Heinmets F, Blum R *Trans. Faraday Soc.* **59** 1141 (1963)
122. Petrenko V F, Ryzkin I A *Phys. Status Solidi* **121** 421 (1984)
123. Itagaki K *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 91
124. Petrenko V F, Khusnatdinov N N, Zaratskii A V *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 41
125. Engelhardt H *Ph. D. Thesis.* (Münich: Technische Hochschule. Physics Department, 1965)
126. Krishnan P N, Young I, Salomon R E *J. Phys. Chem.* **70** 1595 (1966)
127. Decroly J C, Gränicher H, Jaccard C *Nature* (London) **30** 465 (1963)
128. Workmann E J, Truby F J, Drost-Hansen W *Phys. Rev.* **94** 1073 (1954)
129. Oplatka G *Helv. Phys. Acta* **6** 198 (1933)
130. Jobbe G *Ann. Phys.* **16** 217 (1933)
131. Macdonald J R *J. Chem. Phys.* **23** 2308 (1955)
132. Fletcher N H *Papers presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 132
133. Maeno N *Papers Presented at the Symposium on the Physics and Chemistry of Ice* (Ottawa, 1973) p. 140
134. Тонконогов М П и др. *Изв. вузов. Сер. Физика* (10) 72 (1986)
135. Apecis L, Pissis P, Bondouris G *IL Nuovo Cimento* **20** (3) 932 (1983)
136. Apecis L, Pissis P, Bondouris G *J. Phys. Chem.* **87** (21) 4019 (1983)
137. Apecis L, Pissis P, Bondouris G *IL Nuovo Cimento* **26** (2) 365 (1981)
138. Pissis P, Bondouris G *Z Naturforsch.* **360** (10) 321 (1981)
139. Pissis P et al. *Z. Naturforsch. Teil A* **37** (8) 1000 (1982)
140. Pissis P et al. *J. Phys. Chem.* **87** (21) 4034 (1983)
141. Pissis P, Apecis L, Christodoulides C *Abstracts of VII-th Symposium of Physics and Chemistry of Ice* (Grenoble (France), September 1986) p. 73
142. Dengel O et al. *Phys. Lett.* **9** (4) 291 (1964)
143. Pick M A *Physics of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 344
144. Helmreich D *Physica of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 231
145. Bishop P G, Glen G W *IL Nuovo Cimento D* **2** (3) 492 (1983)

146. Engelhardt H, Bullemer B, Riehl N *Physics of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 430
147. Engelhardt H, Riehl N *Phys. Condens. Mater.* **5** 73 (1966)
148. Mascarenhas S *Physics of Ice* (New York: Plenum Press, 1969) p. 483
149. Engelhardt H, Riehl N *Phys. Lett.* **14** (1) 20 (1965)
150. Chamberlain J S *Phys. Condens. Mater.* **12** 193 (1971)
151. Jeneveau A, Sixou P, Dansas P *Phys. Condens. Mater.* **14** 252 (1972)
152. Mascarenhas S, Arguello C J. *Electrochem. Soc.: Solid St. Sci.* **115** 386 (1968)
153. Азнеев Э А и др. Препринт № Т-25012 (Черноголовка: ИФТТ АН СССР, 1987)
154. Bucci C, Fiesci R, Guidi G *Phys. Rev.* **148** 817 (1966)
155. Pissis P et al. *Z. Naturforsch. Teil A* **36** 321 (1981)
156. Bishop P G, Glen J W *Phys. of Ice* (Conf. New York, 1969) p. 492
157. Zaretskii A V et al. *J. de Phys.* **48** (3) 87 (1987)
158. Тонконогов М П и др. *Заводская лаборатория* (12) 61 (1989)
159. Тонконогов М П и др. *Изв. вузов. Сер. Физика* (12) 3 (1993)
160. Macdonald J R *Phys. Rev.* **92** (1) 4 (1953)
161. Тонконогов М П, Векслер В А, Орлова Е Ф *Изв. вузов. Сер. Физика* (2) 6 (1984)
162. Тонконогов М П, Медведев В Я *Изв. вузов. Сер. Физика* (2) 36 (1987)
163. Медведев В Я, Тонконогов М П *Изв. вузов. Сер. Физика* (11) 71 (1990)
164. Миронов В А, Тимохин В М, Тонконогов М П *Изв. вузов. Сер. Физика* (1) 68 (1991)
165. Тимохин В М, Тонконогов М П *Изв. вузов. Сер. Физика* (7) 104 (1991)
166. Тимохин В М, Тонконогов М П, Миронов В А *Изв. вузов. Сер. Физика* (11) 82 (1990)
167. Винчелл А Н, Винчелл Г *Оптические свойства искусственных кристаллов* (М.: Мир, 1967)
168. Мецик М С *Термические свойства кристаллов слюд* (Иркутск: Изд. Иркутского ун-та, 1989)
169. Мецик М С, Щербаченко Л А *Электрические свойства слюд* (Иркутск: Изд. Иркутского ун-та, 1990)
170. Заполь Б А, Алкенис Ф Ф *Ж. прикл. спектр.* **27** (4) 731 (1977)
171. Тонконогов М П, Тимохин В М А.с. № 642354, МКИ 5 G 01N27/24. СССР *Бюлл. изобретений* (14) (1991)
172. Крёгер Ф *Химия несовершенных кристаллов* (М.: Мир, 1969)
173. Haas C *Phys. Lett.* **3** 126 (1962)
174. Губкин А Н, Оглоблин Н А *Электретный эффект и электрическая релаксация* (М.: МИЭМ, 1979) с. 150
175. Губкин А Н *Электреты* (М.: Наука, 1978)
176. Gross B *Phys. Rev.* **66** 26 (1944)
177. Sessler G M *Electrets*. (Berlin: Springer Verlag, 1980)
178. Тонконогов М П, Тимохин В М, Биржанов К Ж. *Тез. докл. междунар. конф. "Диэлектрики - 93"* Ч. 1 (С.-Петербург: Изд. СПбГТУ, 1993) с. 96
179. Тимохин В М, Тонконогов М П, Пашкевич А И *Изв. вузов. Сер. Физика* (9) 59 (1993)
180. Gemant A *Rev. Sci. Instrum.* **11** (2) 65 (1940)
181. Бетехтин А Г *Курс минералогии* (М.: Изд-во по геологии и охране недр, 1956)
182. Хайретдинов Э Ф, Бурштейн А И, Болдырев В В *ФТТ* **15** (10) 3029 (1973)
183. Берри Л, Мейсон Б, Дитрих Р *Минералогия: теоретические основы. Описание минералов* (М.: Мир, 1987)
184. Wooster W A *Z. Kristallogr. B* **94** 375 (1936)
185. Бурштейн А И *Успехи химии* **17** (2) 212 (1978)
186. Kreuer Klaus-Dieter *J. Mol. Structure* **177** 256 (1988)
187. Тонконогов М П, Векслер В А, Орлова Е Ф *Изв. вузов. Сер. Физика* (1) 97 (1982)
188. Jonscher A K *J. Phys. D* **24** (9) 1633 (1991)
189. Тонконогов М П и др. *Изв. вузов. Сер. Физика* (2) 93 (1994)
190. Tonkonogov M P, Veksler V A, Orlova Y F, in *Proc. 5-th Int. Symp. Elec.* (New York, 1985) p. 224

Dielectric spectroscopy of hydrogen bonded crystals, and proton relaxation

M.P. Tonkonogov

*Department of Physics E.A. Buketov State University, Karaganda
Universitetskaya ul. 28, 470074 Karaganda, Republic Kazakhstan
Tel. (3212) 58-14 54*

Dielectric spectroscopy of polarization and electromigration kinetics is fraught with discrepancies. Their removal and the generalization of the available data using the theoretical models introduced here allow the basic features of proton relaxation to be revealed. The features of proton relaxation and conductivity are first established for ice and then extended to more complex structures such as crystalline hydrates and micas. A theory is advanced which allows proton reactions in hydrogen bonded crystals to be explained. Relaxation and electromigration mechanisms as well as the types and parameters of relaxators are established and the electric properties of micas analysed.

PACS numbers: 61.66.Fn, **61.90.+d, 77.22.-d**

Bibliography — 190 references

Received 11 November 1996