

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ЗАРЯДА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ СЛЮД

В работе исследованы термостимулированные спектры гидратированных диспергированных слюд в диапазоне температур (20–140) °С с целью изучения электретного состояния рассматриваемой системы в зависимости от величины адсорбции. Показано, что изменение величины адсорбции образцов приводит к варьированию их электретных и релаксационных параметров. Установленные в работе особенности электретного состояния гетерогенной системы мелкозернистых частиц слюды с различным содержанием водной фазы могут применяться при разработке новых композиционных материалов матричного типа с наполнителями на основе диспергированных слюд.

Ключевые слова: электретный эффект, термостимулированная спектроскопия, гетерогенная система, связанная вода, удельная поверхность, ионный транспорт.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования электрофизических свойств и структуры гетерогенных систем матричного типа, которые могут быть получены легированием сплошных сред частицами с развитой поверхностью. Известно, что свойства полученных гетерогенных систем в основном определяются физико-химическим состоянием поверхности внедренных в матрицу частиц [1; 2]. Установление зависимости свойств рассматриваемой системы от ее термодинамического состояния, а также электрической активности и удельной поверхности частиц является актуальной задачей в связи с возможностью создания композитов на основе таких систем [3; 4]. Природные слюды, относящиеся к классу слоистых силикатов, обладают уникальным сочетанием электрических, механических и термических свойств [5–7], что позволяет использовать их для создания ультрадисперсных наполнителей и модификаторов для полимерных покрытий и современных материалов. Наличие мелкозернистых частиц и связанной воды в образцах, получаемых диспергированием природных слюд, обуславливает накопление значительного количества заряда на границах раздела фаз и, следовательно, электретное состояние в таких гетерогенных системах. Исследование параметров и особенностей электретно-

го состояния диспергированных слюд позволит определить их эффективность как наполнителей для композиционных материалов. Наиболее точным и информативным методом исследования электретного состояния веществ является метод термостимулированной спектроскопии, позволяющий определить структуру и энергетическое состояние исследуемой системы.

Изучение термостимулированных токов проводилось с диспергированными слюдами Мамско-Чуйского, Алданского и Слюдянского месторождений. В данной работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование закономерностей термостимулированной релаксации в образцах флогопита Слюдянского месторождения с величиной адсорбции в интервале от 4,8 до 10,7 % с целью изучения электретного эффекта в данной гетерогенной системе и оценки его параметров. Экспериментально установлено, что в естественных температурно-влажностных условиях исследуемые образцы мелкозернистого флогопита характеризуются одинаковой адсорбционной способностью, что обусловлено идентичностью их гранулометрического состава, который достигался путем их измельчения в установке «Pulverisette 5». Поэтому для достижения требуемого фазового состава рассматриваемой дисперсной системы осуще-

ствлялось искусственное введение бидистиллированной воды в пространство между частицами механоактивированной слюды путем помещения образцов флогопита во влажную среду на длительное время (от 30 мин до 4 ч). Таким образом, исследуемые образцы флогопита представляют собой двухкомпонентные гетерогенные системы, в которых жидкая компонента контактирует с электрически активной поверхностью раздела твердой среды.

Механоактивированные ультратонкие частицы слюды характеризуются, как известно, высокой поверхностной концентрацией электрически активных дефектов, создающих локальное электрическое поле с величиной порядка 10^9 – 10^{10} В/м [6; 8]. В связи с этим происходит интенсивная адсорбция воды на частицах слюды, поле поверхности которых способно изменять свойства и структуру контактирующей с ними жидкости. Процесс адсорбции в мелкокоразмерных слюдах под действием поля активных поверхностей можно рассматривать как последовательное наложение молекул воды, что в результате приводит к образованию протяженных водных пленок из множества молекулярных слоев, которые по мере удаления от активных центров поверхности частиц изменяют свою структуру и электрофизические свойства.

Гранулометрический состав изучаемых образцов флогопита Слюдянского месторождения исследовался с помощью лазерного анализатора частиц «Микросайзер 201» и представлен графиком весовой функции $P(D)$, описывающей массовую долю частиц с размером меньше заданной величины D

(рис. 1). Свыше 90 % массы образца составляют частицы с размером менее 80 мкм, причем массовая доля частиц с размером менее 3,5 мкм составляет 10 %. Следует ожидать, что достаточно высокое содержание частиц с большой удельной поверхностью оказывает существенное влияние на процессы накопления и переноса заряда в рассматриваемой гетерогенной системе. Для учета возможных изменений химического состава водной компоненты исследуемых образцов при их нагревании было проведено исследование зависимости показателя рН от температуры с помощью рН-метра-милливольтметра «рН-410». Установлено, что при повышении температуры мелкокоразмерного флогопита от 20 до 100 °С происходит увеличение рН водной компоненты от 7,1 до 7,3 ед., что соответствует снижению уровня кислотности адсорбированной воды в данной системе и незначительному уменьшению концентрации свободных протонов H^+ .

Регистрация термостимулированных токов в исследуемых образцах осуществлялась с использованием разработанной авторами экспериментальной установки, в состав которой входит высокоточный цифровой вольтметр-электромметр В7-49 с погрешностью измерения тока $\Delta I = 10^{-12}$ А. Термостимулированные токи регистрировались при линейном нагреве образца со скоростью, не превышающей 1 град/мин, и в отсутствие внешнего напряжения на электродах измерительной ячейки. Полученные данные через интерфейс поступали в память ЭВМ и представлялись в виде временных диаграмм термостимулированных токов и температуры образца.

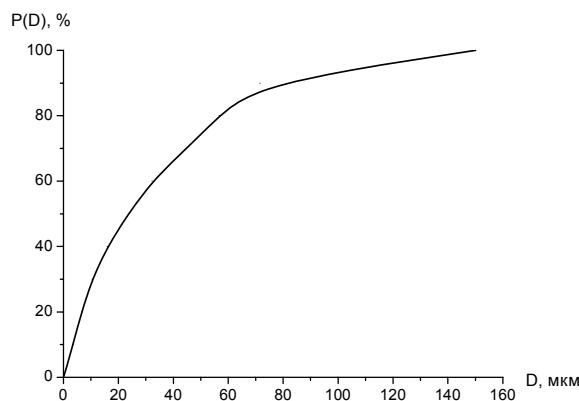


Рис. 1. Массовая доля частиц различной дисперсности в исследуемых образцах мелкокоразмерного флогопита Слюдянского месторождения

На рис. 2 представлены термостимулированные спектры образцов мелкозернистого флогопита Слюдянского месторождения при различных величинах адсорбции в исследуемом диапазоне температур. Полученные зависимости $I(T)$ характеризуются наличием в исследуемом температурном интервале нескольких доминирующих максимумов различной интенсивности и ширины, что свидетельствует о существовании в рассматриваемой системе нескольких механизмов электропереноса и релаксации зарядов вблизи поверхностей раздела фаз. При этом каждый максимум тока на спектре ТСТ соответствует электрентному заряду Q_n определенного типа.

При заданной температуре рассматриваемый заряд Q_n релаксирует со средней скоростью, обратно пропорциональной времени релаксации. Температурная зависимость времени релаксации описывается в данном случае законом Арениуса [9]:

$$\tau_n = \tau_{0,n} \exp\left(\frac{U_n}{kT}\right), \quad (1)$$

где τ_n – время релаксации электрентного заряда n -го типа; U_n – его энергия активации; T – температура системы; $\tau_{0,n}$ – предельное значение времени релаксации при бесконечно большой температуре. Из выражения (1) следует, что при низких температурах скорость релаксации рассматриваемого заряда и, следовательно, термостимулированные токи, сопровождающие данный процесс, имеют малую величину.

При повышении температуры время релаксации уменьшается до постоянной величины $\tau_{0,n}$, определяемой только размером релаксирующего заряженного комплекса и частотой колебаний в удерживающей его потенциальной яме. Это приводит к наблюдаемой высокой интенсивности термостимулированных токов в некотором температурном интервале. Как известно [7; 9], профиль термостимулированного тока, обусловленного движением носителей заряда n -го типа, описывается выражением

$$j(T, U_n, \tau_{0,n}, \beta) = -\frac{P_{0,n}}{\tau_{0,n}} \times \exp\left(-\frac{U_n}{kT} - \frac{1}{\beta\tau_{0,n}} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{U_n}{kT'}\right) dT'\right), \quad (2)$$

где $P_{0,n}$ – вектор поляризации исследуемой системы в начале ее линейного нагрева со скоростью β ; T – температура системы; $\tau_{0,n}$ – фактор релаксации, равный предельному значению времени релаксации τ_n при достаточно высоких температурах; U_n – энергия активации.

Анализ выражения (2) показывает, что при некоторой температуре T_n термостимулированный ток достигает максимума, что позволяет определить энергию активации U_n носителей заряда, которая в данном случае является решением следующего трансцендентного уравнения:

$$\frac{d}{dT} \left[j\left(T, U_n, \frac{\beta U_n}{kT_n^2} \exp\left(\frac{U_n}{kT_n}\right), \beta\right) \right] \Big|_{T=T_n} = 0. \quad (3)$$

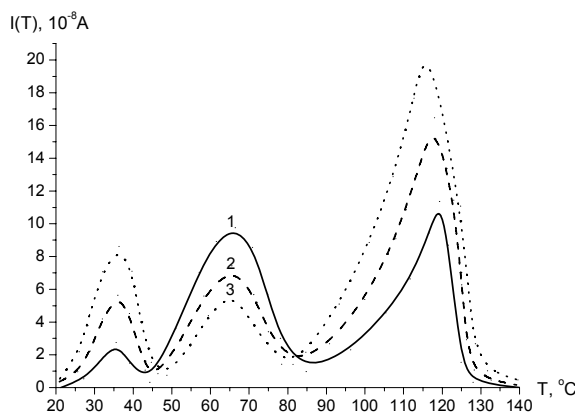


Рис. 2. Термостимулированные спектры образцов мелкозернистого флогопита Слюдянского месторождения с величиной адсорбции 4,8 % (1), 9,8 % (2) и 10,7 % (3)

Время релаксации τ_n при температуре максимума T_n составляет

$$\tau_n(T_n) = \frac{kT_n^2}{\beta U_n}. \quad (4)$$

Полная величина электретоного заряда Q_n носителей n -го типа определяется как площадь под кривой зависимости термостимулированного тока от времени:

$$Q_n = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_n^{(l)}}^{T_n^{(r)}} I(T) dT, \quad (4)$$

где $T_n^{(l)}$ и $T_n^{(r)}$ – нижняя и верхняя температурные границы существования этого заряда.

Рассмотрим особенности термостимулированных спектров образцов диспергированного флогопита с величиной адсорбции 4,8 %. Анализ графика 1 на рис. 2 показывает, что первый максимум термостимулированного тока наблюдается при температуре $T_1 = 35^\circ\text{C}$ и обусловлен, по-видимому, релаксацией зарядов, расположенных на границе раздела фаз в исследуемой гетерогенной системе, имеющей связность типа 3-0. На границе контакта адсорбированной воды с поверхностью частицы слюды происходит накопление большого количества свободных зарядов, источником которых является кристаллическая решетка частиц слюды, характеризующаяся наличием множественных структурных дефектов, а также водная пленка, содержащая некоторое количество примесей в виде ионов и полярных комплексов. Накопление значительного межфазного заряда Q_1 обусловлено Максвелл-Вагнеровским механизмом поляризации диспергированных слюд, а также большой величиной удельной поверхности входящих в ее состав мелкогабаритных частиц. Гранулометрический анализ с использованием лазерного анализатора частиц показал, что в исследуемой системе содержится около 10 % частиц с удельной поверхностью более $10^3 \text{ см}^2/\text{г}$. При низких температурах движущиеся в водной пленке термически освобожденные свободные заряды удерживаются преимущественно вблизи поверхности указанных частиц электрическим полем активных центров. Межфазный заряд рассматриваемого типа может возникать в исследуемой системе не только вследствие ее поляризации внешним электрическим полем, но и за счет наличия в ней значительных внутренних полей, а также большого числа движущихся в водной пленке ионов,

характеризующихся высокой подвижностью и способных находиться в устойчивом равновесии в поле активных центров поверхности частиц.

Второй максимум ТСТ при температуре $T_2 = 64^\circ\text{C}$ (см. рис. 2), вероятно, обусловлен освобождением зарядов, находящихся на поверхности частиц слюды в пределах первых нескольких монослоев водной пленки. Последние характеризуются жесткой ориентацией в пространстве [6; 9] и создают значительное локальное возмущение поля поверхности ΔF . При этом рассматриваемые заряды находятся под действием как поля поверхности, так и поля возмущения, что соответствует увеличению энергии активации U_2 , необходимой для свободного движения этих зарядов. Как известно [3; 9], при температуре $(60-65)^\circ\text{C}$ происходит разрушение упорядоченной структуры связанных слоев водной пленки, а направление диполей молекул в них становится хаотическим. Это приводит к исчезновению поля возмущения ΔF и значительному уменьшению потенциального барьера, удерживающего рассматриваемые заряды вблизи поверхности. Величина этого барьера определяет энергию активации U_2 и варьируется в широких пределах, поскольку активные центры распределены по поверхности механоактивированных частиц слюды случайным образом и параметры соответствующих потенциальных ям могут изменяться в некоторых пределах с плотностью вероятности, близкой к гауссовой. Ширина функции плотности вероятности в данном случае определяет наблюдаемую ширину максимума на спектре ТСТ, который является при этом неоднородно уширенным и представляет собой суперпозицию множества узких, близко расположенных максимумов.

Третий максимум на спектре ТСТ, как следует из графика 1 на рис. 2, имеет место при температуре $T_3 = 117^\circ\text{C}$ и так же, как и второй максимум, является суммой нескольких термостимулированных токов различной ширины и интенсивности. Можно предположить, что профиль тока такого типа обусловлен термическим выходом ионов дефектных областей кристаллической решетки частицы слюды в водную пленку. Как известно [3; 5], природные кристаллы слюды содержат большое число дефектов и примесей, а также газоводных включений, распределенных по всему объему кристалла.

За счет каналов проводимости, обусловленных наличием водных пленок, освобожденные заряженные комплексы способны перемещаться по всему объему образца, образуя наблюдаемый на спектре ТСТ ток. Значительная величина этого тока объясняется большой концентрацией дефектов и структурных нарушений рассматриваемого типа в диспергированных кристаллах флогопита. Для характеристики энергетического и зарядового состояний этих комплексов в первом приближении можно использовать среднее время релаксации τ_3 , энергию активации U_3 и электретный заряд Q_3 , которые определяются в соответствии с выражениями (3)–(5). В диапазоне температур (90–130) °С в рассматриваемой дисперсной системе происходит интенсивная десорбция молекул воды, что подтверждается результатами исследования диэлектрических спектров образцов мелкоразмерного флогопита при различной величине адсорбции. Скачкообразное уменьшение объемной проводимости данной системы при температуре 100 °С свидетельствует об определяющей роли адсорбированной воды в формировании каналов ионной проводимости.

Установлено, что описанные выше механизмы релаксации электретного состояния мелкоразмерного флогопита характерны для образцов с различной величиной адсорбции. Параметры электретного состояния исследуемой системы для рассмотренных выше максимумов ТСТ вычисляются в соответствии с выражениями (3)–(5) и представлены ниже. Варьирование величины адсорбции образцов ϕ приводит к экспериментально наблюдаемому изменению времени релаксации τ_n , энергии активации U_n и величины Q_n заряда, обуславливающего электретное состояние исследуемой гетерогенной системы.

Влияние величины адсорбции на динамику процессов электропереноса в данной системе проявляется в значительном увеличении интенсивности первого температурного максимума при возрастании количества влаги в образце. Это обусловлено, с одной стороны, Максвелл-Вагнеровским механизмом поляризации рассматриваемой системы и ростом величины межфазного заряда Q_1 от $Q_1(\phi_1) = 0,29 \cdot 10^{-4}$ Кл до $Q_1(\phi_3) = 1,04 \cdot 10^{-4}$ Кл при повышении концентрации проводящей фазы от $\phi_1 = 4,8\%$ до $\phi_3 = 10,7\%$, а с другой – уменьшением влияния граничных слоев на взаимодействие этого заряда с поверхностью частиц слюды. При этом время релаксации носителей межфазного заряда и энергия их активации остаются практически постоянными и изменяются в достаточно узких интервалах $\tau_1 = (6,8 - 7,3) \cdot 10^2$ с и $U_1 = (0,51 - 0,54)$ эВ соответственно, что свидетельствует о незначительном влиянии рассматриваемого заряда на электрофизические свойства и структуру поверхности частиц слюды. Установлено, что положение рассматриваемого максимума ТСТ не зависит от величины адсорбции образцов и соответствует значению $T_1 = 35$ °С.

Уменьшение величины второго максимума на спектре ТСТ для образцов с большей величиной адсорбции обусловлено значительным ослаблением активности поверхности частицы слюды под действием продолжительной гидратации. Это ослабление объясняется экранированием поля поверхности частицы примесными ионами водной пленки, а также ионами, покинувшими внутренние и межпакетные области кристаллической структуры частицы при нагревании системы. Перераспределение поля, вызванное наличием заряженных примесей в пленке, приводит в данном случае

Параметры электретного состояния образцов мелкоразмерного флогопита с различной величиной адсорбции

№	$\phi_1 = 4,8\%$			$\phi_2 = 9,8\%$			$\phi_3 = 10,7\%$		
	$\tau_n, \text{с}$	$U_n, \text{эВ}$	$Q_n, 10^{-4} \text{ Кл}$	$\tau_n, \text{с}$	$U_n, \text{эВ}$	$Q_n, 10^{-4} \text{ Кл}$	$\tau_n, \text{с}$	$U_n, \text{эВ}$	$Q_n, 10^{-4} \text{ Кл}$
1	680	0,54	0,29	730	0,51	0,67	730	0,51	1,04
2	1300	0,35	1,90	1200	0,36	1,48	1100	0,41	1,02
3	950	0,62	1,10	1100	0,52	1,55	1200	0,48	2,00

к уменьшению протяженности граничных слоев и, следовательно, суммарного заряда молекулярных комплексов, удерживаемых полем молекул этих слоев, от $Q_2(\varphi_1) = 1,90 \cdot 10^{-4}$ Кл до $Q_2(\varphi_3) = 1,02 \cdot 10^{-4}$ Кл. Это обуславливает уменьшение величины максимума термостимулированного тока, вызванного движением рассматриваемых заряженных комплексов. Заметим, что изменение энергии активации U_2 в данном случае также незначительно и составляет $U_2(\varphi_3) - U_2(\varphi_1) = 0,06$ эВ. Положение максимума в данном случае не изменяется при варьировании величины адсорбции.

Для электрретного заряда третьего типа Q_3 наблюдается тенденция значительного возрастания его величины от $Q_3(\varphi_1) = 1,1 \cdot 10^{-4}$ Кл до $Q_3(\varphi_3) = 2,0 \cdot 10^{-4}$ Кл при повышении количества воды в образце от $\varphi_1 = 4,8\%$ до $\varphi_3 = 10,7\%$, что сопровождается уменьшением глубины потенциальных барьеров, ограничивающих его тепловое движение, от $U_3(\varphi_1) = 0,62$ эВ до $U_3(\varphi_3) = 0,48$ эВ и увеличением времени релаксации $\tau_3(\varphi_1) = 9,5 \cdot 10^2$ с до $\tau_3(\varphi_3) = 1,2 \cdot 10^3$ с. При возрастании величины адсорбции идеальная кристаллическая структура частиц слюды оказывается частично нарушенной за счет образования большого числа локальных дефектов и расслоений. Как было отмечено, упорядоченные диполи адсорбированной воды способны изменять энергию активации зарядов, находящихся вблизи поверхности частиц слюды. Увеличение содержания воды в мелкоразмерных слюдах приводит к уменьшению электрической активности их зерен и энергии, необходимой для освобождения ионов дефектных областей кристаллической решетки частиц слюды. Последнее обстоятельство обуславливает наблюдаемое увеличение амплитуды третьего максимума тока. Кроме того, при повышении содержания воды каналы проводимости расширяются и способны пронизывать весь объем образца, обеспечивая транспорт значительно большей части термически освобожденных внутренних и межпакетных зарядов до электродов, что объясняет рост термостимулированного тока в диапазоне температур (90–130) °С.

Проведенное в работе экспериментальное и теоретическое исследование термостимулированной релаксации в диспергированных слюдах позволяет сделать следующие выводы:

1) термостимулированные спектры исследуемых образцов характеризуются наличием в указанном температурном интервале нескольких максимумов различной интенсивности и ширины;

2) анализ полученных спектров и установление природы максимумов тока дает возможность определить параметры электрретного состояния (время релаксации τ_n , энергию активации U_n и величину заряда Q_n), характеризующие структуру системы и взаимодействие различных компонент на границах их контакта;

3) наличие водной фазы в диспергированных слюдах определяет особенности релаксации электрретного заряда в данной системе и приводит к изменению его величины Q_n , а также времени релаксации τ_n и энергии активации U_n ;

4) при варьировании величины адсорбции образцов положение первых двух максимумов ТСТ, обусловленных движением межфазных зарядов, не изменяется, а максимум термостимулированного тока, вызванного освобождением слабосвязанных атомов кристаллической решетки частиц слюды, смещается в низкотемпературную область для образцов с большим содержанием водной фазы;

5) интенсивность максимумов тока на спектре ТСТ исследуемых образцов является функцией величины адсорбции, что свидетельствует о влиянии граничных водных слоев и каналов ионной проводимости на динамику процессов электропереноса в данной системе – при возрастании количества воды в системе происходит увеличение концентрации зарядов первого и третьего типов (Q_1 и Q_3) и уменьшение концентрации зарядов второго типа Q_2 .

Перечисленные выше закономерности электрретного эффекта в гетерогенной системе мелкоразмерных частиц слюды с различным содержанием водной фазы могут использоваться при оценке активности этих частиц и соответственно возможности использования диспергированных слюд в качестве наполнителей для композиционных материалов.

Список литературы

1. Малыгин Г. А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических мате-

риалов (обзор) // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, вып. 6. С. 961–982.

2. Смирнов Б. И., Шнейцман В. В., Николаев В. И. Высокая прочность и сверхпластичность нанокристаллических материалов // Физика твердого тела. 2005. Т. 47, вып. 5. С. 816–819.

3. Ежова Я. В., Калихман В. М., Карнаков В. А. и др. Диэлектрические свойства материалов, содержащих низкоразмерные частицы слюды // Вестн. ГрДУ. Сер. 2. 2006. № 1. С. 79–84.

4. Веттегрень В. И., Башкарев А. Я., Суслов М. А. Влияние формы частиц наполнителя на прочность полимерного композита // ЖТФ. 2007. Т. 77, вып. 6. С. 135–138.

5. Авдейчик С. В., Лиопо В. А., Струк В. А. Физические аспекты модифицирующего действия природных силикатов в полимерных нанокompозитах // Докл. НАН Беларуси. 2004. Т. 48, № 3. С. 113–116.

6. Борисов В. С., Карнаков В. А., Ежова Я. В. и др. Особенности поляризации тонких пленок воды в поле активной поверхности кристалла слюды // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, вып. 6. С. 980–985.

7. Пантелеев Ю. А., Полонский Ю. А. Исследование компонентов электроизоляционных материалов для крупных электрических машин // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 73, № 5. С. 115–119.

8. Карнаков В. А., Ежова Я. В., Марчук С. Д. и др. Аномальные свойства абсорбированных пленок воды в слоистых силикатах // ФТТ. 2006. Т. 48, № 11. С. 1946–1948.

9. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982. 320 с.

Материал поступил в редколлегию 03.07.2008

V. S. Borisov, S. D. Marchuk, Ya. V. Ezhova,
S. S. Baryshnikov, A. I. Mandanov, V. S. Marchuk

Features of Thermally Stimulated Charge Storage and Relaxation in Heterogeneous Systems of Dispersed Mica

Thermally stimulated spectra of hydrated dispersed mica in the range of temperatures (20–140)°C are analyzed to study the electret properties of the system subject to water content. It was found that electret and relaxation parameters of the samples depend on the amount of adsorbed water. Peculiarities of the electret state of mica particles low-dimensional system and the influence of adsorbed water on charge relaxation in the system have been established. Obtained results can be applied for developing new composite materials that contain dispersed mica as a filling compound.

Keywords: electret effect, thermally stimulated spectroscopy, heterogeneous system, bound water, specific surface area, ion transport.