

Аналитическое описание токов термостимулированной поляризации и деполяризации

© В.М. Розенбаум, О.Е. Цёмик

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины,
Киев, Украина

E-mail: mohican@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2009 г.
В окончательной редакции 8 апреля 2010 г.)

Получены точные и приближенные компактные аналитические выражения для токов термостимулированной поляризации и деполяризации полярных включений в твердотельную матрицу, которые позволяют с единых позиций описывать смешанные процессы, включающие поляризационную подготовку образцов при их охлаждении и воздействие поляризующего внешнего электрического поля при их нагреве с постоянной скоростью. Результаты конкретизируются для системы переориентирующихся полярных молекул, адсорбированных на высокодисперсных порошках.

1. Введение

Измерение температурно-стимулированных электрических токов, наведенных стационарными электрическими полями, является одним из широко используемых методов определения локальных энергетических уровней в твердых телах (см. обзор [1] и ссылки в нем). Общая экспериментальная процедура этого метода включает четыре стадии: 1) приложение к образцу постоянного электрического поля F_d при начальной температуре T_i ; 2) охлаждение образца под действием этого поля до некоторой низкой температуры T_0 ; 3) изменение величины поля до другого значения F_p при той же температуре T_0 ; 4) нагрев с постоянной скоростью в поле F_p и запись возникающего электрического тока как функции температуры [2]. Если $F_p = 0$, то на последней стадии происходит температурно-стимулированный переход от состояния, поляризованного полем F_d , до равновесного неполяризованного состояния. В этом случае, если свободные заряды в образце отсутствуют или их перенос запрещен, температурные зависимости измеряемых токов будут содержать пики, называемые пиками термостимулированной деполяризации (ТСД) [3]. Температурные зависимости электрических токов будут содержать пики и при наличии противоположного процесса — поляризации образца от равновесного неполяризованного состояния к состоянию, поляризованному полем F_p . Наблюдаемые в таком процессе пики называют пиками термостимулированной поляризации (ТСП) [4].

Теоретическое описание спектров ТСД и ТСП состоит в использовании релаксационного уравнения для поляризации образца с зависящим от температуры временем релаксации [2–4]. Линейный закон нагрева образца позволяет перейти в этом уравнении от временной переменной к температурной. Хотя рассматриваемое уравнение является дифференциальным уравнением первого порядка, его общее решение было представлено в литературе только для отдельных частных случаев (например, только для спектров ТСД, как в работе [3]) или

решалось численно, что ограничивало понимание общих свойств таких решений (см., например, [2,5]). В настоящей работе приводится общее решение в компактной аналитической форме, которая позволяет проанализировать свойства не только ТСД- и ТСП-процессов, но и их различных модификаций, связанных с использованием произвольных электрических полей F_d и F_p . Использованный здесь общий подход справедлив для произвольной температурной зависимости времени релаксации. В тех случаях, когда релаксация обусловлена прыжковым механизмом изменения конформационных состояний или переориентаций полярных включений, связанных с термоактивационным преодолением потенциальных барьеров, и когда время релаксации характеризуется температурной зависимостью аррениусовского типа, полученные выражения упрощаются и становятся возможным их низкотемпературное приближение. Это приближение оказывается достаточно точным именно в той температурной области, в которой и наблюдаются пики измеряемых электрических токов. Таким образом, измерение токов ТСД и ТСП с использованием различных значений приложенных полей F_d и F_p и сопоставление полученных спектров с их теоретическими аналогами позволяют извлекать полезную информацию о состояниях полярных включений.

Одним из примеров релаксационных процессов, связанных с переориентационной подвижностью полярных включений, являются системы адсорбированных молекул и поверхностных групп атомов с поворотной степенью свободы [6–8]. Например, поворотное движение гидроксильных групп поверхностей оксидов обусловлено относительно малыми значениями барьеров переориентаций ($\Delta U_\varphi \approx 55$ meV) по отношению к характерной тепловой энергии ($k_B T \approx 26$ meV при $T = 300$ К). Оно проявляется в возникновении полос инфракрасного поглощения в частотной области $100\text{--}200$ см⁻¹ и в появлении характерной температурной зависимости (аррениусовского типа) ширин спектральных линий валентных О–Н-колебаний [6,7]. Температурная зависимость тан-

генса угла диэлектрических потерь фиксирует стохастический резонанс в области температур от 50 до 150 К, возникающий, когда частота приложенного электрического поля оказывается порядка частоты тепловых переориентаций молекулы между равновесными угловыми положениями. Такие измерения весьма чувствительны к структуре локального окружения поверхностного центра и несут важную о нем информацию [8].

2. Теория

Изменение поляризации образца со временем $P(t)$ удовлетворяет релаксационному уравнению [3]

$$\frac{dP(t)}{dt} = w(t)[P_0(t) - P(t)], \quad (1)$$

где функции времени $w(t)$ и $P_0(t)$ задают обратное время релаксации и равновесную поляризацию. Общее решение неоднородного дифференциального уравнения (1) записывается в виде

$$P(t) = P_0(t) + [P(0) - P_0(0)] \exp\left[-\int_0^t w(t') dt'\right] - \int_0^t dt' \frac{dP_0(t')}{dt'} \exp\left[-\int_{t'}^t w(t'') dt''\right]. \quad (2)$$

В частном случае не зависящей от времени равновесной поляризации $P_0(t) = P_0$ последнее слагаемое отсутствует и выражение (2) описывает временную зависимость поляризации образца от неравновесного начального значения $P(0)$ при $t = 0$ до равновесного значения P_0 при $t = \infty$ [4]. Плотность электрического тока, возникающего за счет изменения поляризации образца, определяется выражением

$$j(t) = \frac{dP(t)}{dt}. \quad (3)$$

По аналогии с этим выражением производную $dP_0(t)/dt$ можно определить как плотность тока $j_0(t)$, связанную с изменением равновесной поляризации образца.

Как отмечалось во Введении, основной стадией экспериментов с измерением температурно-стимулированных электрических токов является нагрев с постоянной скоростью

$$T(t) = T_0 + bt, \quad (4)$$

где $b = dT/dt$ — не зависящий от времени коэффициент, называемый скоростью нагрева.

Определим равновесную поляризацию $P_0(T)$, возникающую в слабом электрическом поле F , соотношениями

$$P_0(T) = N\chi(T)F, \quad \chi(T) = \mu^2/nk_B T, \quad (5)$$

где N — концентрация переориентирующихся полярных включений, характеризуемых дипольным моментом μ

и поляризуемостью $\chi(T)$, которая записана в приближении $\mu F \ll k_B T$ (k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, n — размерность пространства возможных ориентаций диполя). В качестве начального значения поляризации $P(T_0)$ выберем равновесную поляризацию, получаемую в результате охлаждения образца в электрическом поле F_d . Будем считать, что возможные ориентации полярных включений не эквивалентны между собой, т.е. даже в отсутствие внешнего поля имеется внутренняя поляризация. Она может быть учтена формальным введением дополнительного электрического поля F_0 , так что μF_0 (при $\mu F_0 \ll k_B T$) описывает смещения минимумов соответствующих ориентационных потенциальных ям. Тогда полные электрические поля, действующие на полярные включения в процессах охлаждения и нагрева, равны $F_0 + F_d$ и $F_0 + F_p$ соответственно. Переходя в выражении (2) от переменной t к температуре T и учитывая, что $P(T_0) = N\chi(T_0)(F_0 + F_d)$ и $P_0(T) = N\chi(T)(F_0 + F_p)$, запишем искомую плотность электрического тока (3) в следующем виде:

$$j(T) = N\chi(T_0)\Phi(T)[F_p - F_d - \Psi(T)(F_p + F_0)], \quad (6)$$

где

$$\Phi(T) = w(T) \exp[-\xi(T)],$$

$$\Psi(T) = T_0 \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'^2} \exp[\xi(T')],$$

$$\xi(T) = b^{-1} \int_{T_0}^T dT' w(T'). \quad (7)$$

Из соотношений (6), (7) следует ряд важных выводов. Спектры ТСД регистрируются в условиях, когда $F_p = 0$. Если при этом и $F_0 = 0$, то соответствующие электрические токи отрицательны, а их температурная зависимость определяется видом функции $\Phi(T)$. При $F_0 > 0$ амплитуда пиков ТСД увеличивается за счет множителя $[F_d + \Psi(T)F_0]$; при этом форма пиков искажается за счет функции $\Psi(T)$. В обычной постановке спектры ТСП измеряются при $F_d = 0$. В этом случае электрические токи за счет множителя $[F_p - \Psi(T)(F_p + F_0)]$ положительны при низких температурах и отрицательны при высоких. При условии $F_p = F_d$ также наблюдаются отрицательные пики токов ТСП, описываемые функцией $\Phi(T)\Psi(T)$. Аналитическая форма решения (6), (7) позволяет с единых позиций описывать смешанные процессы, включающие поляризационную подготовку образцов при их охлаждении и воздействие поляризующего внешнего электрического поля при их нагреве с постоянной скоростью.

Соотношения (6), (7) справедливы для произвольного вида функций $w(T)$. Далее ограничимся рассмотрением случаев, в которых релаксация обусловлена прыжковым механизмом изменения конформационных состояний или переориентаций полярных включений, связанных

с термоактивационным преодолением потенциальных барьеров. Тогда обратное время релаксации удовлетворяет закону Аррениуса, который может быть записан в следующей форме:

$$w(T) = \nu \exp(-U/k_B T), \quad (8)$$

где U — энергия активации, ν — предэкспоненциальный фактор, имеющий смысл характерной частоты наскоков частицы на потенциальный барьер и определяющийся для различных режимов движения теорией Крамерса [9] (например, в [2,4–8] этот фактор считался не зависящим от температуры, а в [3] полагался пропорциональным температуре). Существуют и другие подходы описания температурно-стимулированной релаксации, оперирующие более сложными функциями $w(T)$ [10]. Подстановка соотношения (8) в (7) позволяет выразить $\xi(T)$ через интегральную показательную функцию $E_2(z)$:

$$\xi(T) = \frac{\alpha}{z} E_2(z), \quad \alpha \equiv \frac{\nu U}{b k_B}, \quad z \equiv \frac{U}{k_B T} \quad (9)$$

и воспользоваться ее асимптотическим разложением при $z \gg 1$ [11]:

$$E_n(z) \equiv \int_1^{\infty} \frac{e^{-zt}}{t^n} dt = \frac{e^{-z}}{z} \left[1 - \frac{n}{z} + \frac{n(n+1)}{z^2} - \frac{n(n+1)(n+2)}{z^3} + \dots \right]. \quad (10)$$

Таким образом, в низкотемпературном приближении функции, определенные формулой (7), приближенно равны

$$\begin{aligned} \xi(z) &\approx \frac{\alpha}{z^2} e^{-z}, \\ \Phi(z) &\approx \frac{\nu}{\alpha} z^2 \xi(z) \exp[-\xi(z) + \xi(z_0)], \\ \Psi(z) &\approx z_0^{-1} \int_{\xi(z_0)}^{\xi(z)} \frac{d\xi}{\xi} e^{\xi}. \end{aligned} \quad (11)$$

При достаточно низких температурах, когда $\xi(z_0) < \xi(z) \ll 1$, имеем $\Phi(z) \approx \nu e^{-z}$, $\Psi(z) \approx 1 - T_0/T$ и $\ln j(T) \approx \text{const} - U/k_B T$, что позволяет находить энергию активации как тангенс угла наклона линейной зависимости логарифма тока от обратной температуры. Функция $\Phi(z)$ принимает максимальное значение $\Phi_m(z_m) \approx (\nu/\alpha e) z^2 = bU/k_B T^2$ при условии $\xi(z) \approx 1$, которое определяет положение пика тока при $z_m \approx \ln \alpha - 2 \ln z_m$. Наконец, при $\xi(z) \gg 1$ ($z < z_m$, $T > T_m$) имеем приближенное равенство $\Psi \approx \exp(\xi)/(z_0 \xi)$, так что $\Phi(T)\Psi(T) \approx (\nu/\alpha z_0) z^2 = bT_0/T^2$. Полученное асимптотическое выражение соответствует вкладу от тока, связанного с изменением равновесной поляризации. Действительно, в рассматриваемой области температур релаксационные явления

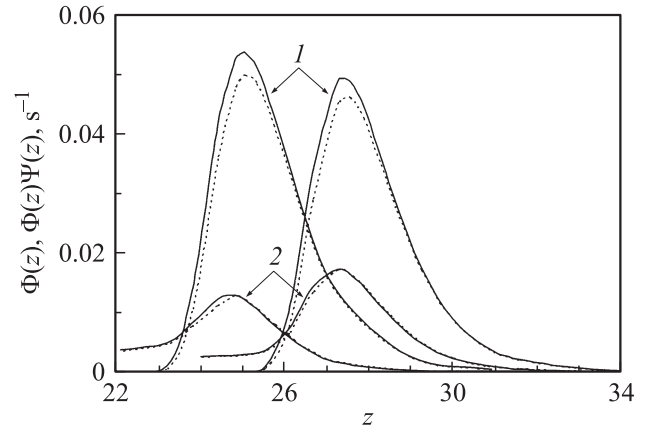


Рис. 1. Функции $\Phi(z)$ (1) и $\Phi(z)\Psi(z)$ (2) для двух приведенных в тексте наборов параметров, рассчитанные по точным формулам (7), (8) (сплошные линии) и по приближенным (11) (пунктирные линии).

малы, $P(t) \approx P_0(t)$ и $j(T) \approx j_0(T) = b dP_0/dT$. Тот факт, что приближенные соотношения (11) дают правильное асимптотическое поведение токов в области температур $T > T_m$, является достоинством предлагаемого низкотемпературного приближения.

На рис. 1 построены точные и приближенные температурные зависимости функций $\Phi(z)$ и $\Phi(z)\Psi(z)$ для двух наборов параметров. Для первого набора выбраны значения параметров, приведенных в [2]: $U = 0.4$ eV ($U/k_B \approx 4638$ K), $\nu = 10^{10}$ s $^{-1}$, $b = 1$ K/s, $T_0 = 150$ K, так что $\alpha \approx 4.64 \cdot 10^{13}$, $z_m \approx 25$ и температура пика функции $\Phi(z)$ $T_m \approx 185$ K, что согласуется с результатами [2]. Вторым набором соответствует параметрам гидроксильных групп поверхности высокодисперсного SiO $_2$: $U \approx 0.055$ eV ($U/k_B = 600$ K), $\nu = 10^{11}$ s $^{-1}$ [6–8], и параметрам нагрева $b = 0.1$ K/s, $T_0 = 15$ K. Для приведенных значений параметров имеем: $\alpha = 6 \cdot 10^{14}$, $z_m \approx 27.4$ с температурой пика функции $\Phi(z)$ $T_m \approx 21.9$ K. Прежде всего отметим хорошую точность низкотемпературного приближения, которая тем выше, чем больше значение параметра α . Из разложения интегральной показательной функции (10) видно, что приближение, в котором ограничиваются только первым слагаемым, завышает точное значение и приближенные значения $\xi(z)$ несколько больше точных. За счет этого приближенные функции $\Phi(z)$ и $\Phi(z)\Psi(z)$ немного занижают точные. Для обоих наборов параметров форма пиков функций $\Phi(z)$ и $\Phi(z)\Psi(z)$ подобна, причем в области вблизи максимума функции $\Phi(z)$ кривая $\Phi(z)\Psi(z)$ всегда ниже кривой $\Phi(z)$. За счет этого амплитуда пика ТСП (определяющаяся фактором $\Phi(z_m)[F_p - \Psi(z_m)(F_p + F_0)]$) всегда меньше амплитуды пика ТСД (пропорциональной $\Phi(z_m)[F_d + \Psi(z_m)F_0]$). Максимум функции $\Phi(z)\Psi(z)$ примерно совпадает с максимумом функции $\Phi(z)$ с незначительным смещением в область высоких температур. Наконец, обсуждаемые зависимости практически не зависят от выбора начальной температуры T_0 , если

T_0 несколько меньше T_m и ориентации полярных включений достаточно заморожены. Это происходит вследствие экспоненциально малых значений функции $\Phi(T_0)$ при $T_0 < T_m$.

3. Применение к переориентирующимся полярным молекулам на поверхности

Рассмотрим азимутальное прыжковое вращение адсорбированной молекулы в двухъямном периодическом потенциале. Константы скоростей переходов, совершающихся по и против хода часовой стрелки, можно записать в виде

$$\begin{aligned} \vec{w}_{0,1} &= v_1 u_0, & \vec{w}_{1,0} &= v_0 u_1, \\ \overleftarrow{w}_{0,1} &= v_0 u_0, & \overleftarrow{w}_{1,0} &= v_1 u_1, \end{aligned} \quad (12)$$

где v_0 и v_1 определяют максимумы потенциала, а u_0 и u_1 — минимумы того же потенциала и другие его характеристики (например, кривизну). Рассматриваемая система эквивалентна системе с двумя состояниями и двумя реакционными барьерами — простейшим примером каталитического колеса, работающего в неравновесных условиях как броуновский мотор [8].

Пусть $\rho_0(t)$ определяет вероятность ориентации молекулы в первой яме в момент времени t . В силу условия нормировки вероятность ориентации во второй яме $\rho_1(t) = 1 - \rho_0(t)$. Тогда уравнение баланса, определяющее функцию $\rho_0(t)$, может быть записано в виде

$$\frac{d}{dt} \rho_0(t) = -(\overleftarrow{w}_{0,1} + \vec{w}_{0,1} + \overleftarrow{w}_{1,0} + \vec{w}_{1,0}) \rho_0(t) + \overleftarrow{w}_{1,0} + \vec{w}_{1,0}. \quad (13)$$

Подставляя в это уравнение соотношения (12), получаем

$$\frac{d}{dt} \rho_0(t) = -(v_0 + v_1)[(u_0 + u_1)\rho_0(t) - u_1]. \quad (14)$$

Определим дипольный момент многоатомной полярной молекулы, совершающей скачкообразные поворотные переориентации, в потенциальной яме j как $\mu_j = \mu \mathbf{e}_j$, где μ — абсолютное значение дипольного момента, а \mathbf{e}_j — единичный вектор ориентации. Тогда средний дипольный момент выразится соотношением

$$\langle \mu(t) \rangle = \mu[\rho_0(t)\mathbf{e}_0 + \rho_1(t)\mathbf{e}_1] = \mu \mathbf{e}_1 + \mu \rho_0(t)(\mathbf{e}_0 - \mathbf{e}_1). \quad (15)$$

Исключая из уравнений (14), (15) функцию $\rho_0(t)$, приходим к дифференциальному уравнению для среднего дипольного момента

$$\frac{d}{dt} \langle \mu(t) \rangle = -w[\langle \mu(t) \rangle - \mu_0], \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} w &= (v_0 + v_1)(u_0 + u_1), \\ \mu_0 &= \frac{u_1}{u_0 + u_1} \mathbf{e}_0 + \frac{u_0}{u_0 + u_1} \mathbf{e}_1. \end{aligned} \quad (17)$$

Конкретизируем полученные выражения для случая, когда $\mathbf{e}_1 = -\mathbf{e}_0$, а ориентации барьеров, задаваемые единичными векторами \mathbf{g}_0 и \mathbf{g}_1 , лежат в той же плоскости поверхности, причем $\mathbf{g}_1 = -\mathbf{g}_0$ и эти векторы перпендикулярны \mathbf{e}_0 . Будем также считать, что минимумы потенциальных ям смещены относительно их среднего значения на $\pm V$, а максимумы для двух барьеров одинаковы и равны U . Учитывая также, что во внешнем электрическом поле \mathbf{F} потенциальная энергия полярной молекулы приобретает приращение $-\mu \cdot \mathbf{F}$, запишем величины, входящие в соотношение (12), в виде

$$\begin{aligned} u_0 &= v_\varphi \exp(-\beta V - \beta \mu \mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_0), \\ u_1 &= v_\varphi \exp(\beta V + \beta \mu \mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_0), \\ v_0 &= \exp(-\beta U + \beta \mu \mathbf{F} \cdot \mathbf{g}_0), \\ v_1 &= \exp(-\beta U - \beta \mu \mathbf{F} \cdot \mathbf{g}_0), \quad \beta = (k_B T)^{-1}. \end{aligned} \quad (18)$$

(Здесь параметр v_φ задает частоту азимутальных наскоков молекулы на потенциальный барьер). В результате параметры, введенные соотношениями (17), оказываются равными

$$\begin{aligned} w &= 4v_\varphi \exp(-\beta U) \operatorname{ch}[\beta \mu \mathbf{F} \cdot \mathbf{g}_0] \operatorname{ch}[\beta(V + \mu \mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_0)], \\ \mu_0 &= \mu \mathbf{e}_0 \operatorname{th}[\beta(V + \mu \mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_0)]. \end{aligned} \quad (19)$$

Уравнение (16) с параметрами (19) является векторным аналогом скалярного релаксационного уравнения (1). Для термостимулированных процессов величины w и μ_0 становятся зависящими от времени вследствие зависимости температуры от времени (см. соотношение (4)). Отметим, что при $\beta V \ll 1$ и $\beta \mu F \ll 1$ из формул (19) следует

$$w \approx 4v_\varphi \exp(-\beta U), \quad \mu_0 \approx \beta \mu (V + \mu \mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_0) \mathbf{e}_0. \quad (20)$$

Сопоставление первого приближенного соотношения с (8) позволяет заключить, что $v = 4v_\varphi$, а энергия активации U совпадает с барьером азимутальных переориентаций. Можно провести соответствие между вторым приближенным соотношением в (20) и формулами (5) в двух частных случаях. В случае одномерной постановки задачи, когда ориентации потенциальных ям всех адсорбированных молекул одинаковы и вектор напряженности электрического поля ориентирован в том же направлении, $P_0(T) = N\mu_0 \approx N\mu(V + \mu F)/k_B T$. Если отождествить параметр V с μF_0 , а F с F_p , то приходим к использованному выше соотношению $P_0(T) = N\chi(T)(F_0 + F_p)$, где $\chi(T)$ определяется формулой (5) с $n = 1$. Во втором важном частном случае ориентации потенциальных ям случайно распределены в n -мерном пространстве ($n = 2$ для плоской поверхности, содержащей случайно ориентированные полярные молекулы, и $n = 3$ для полярных молекул, адсорбированных на поверхностях высокодисперсных порошков). В этом случае усреднение по случайным ориентациям векторов \mathbf{e}_0 дает

$$\langle \mathbf{e}_0 \rangle_{\text{or}} = 0, \quad \langle (\mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_0) \mathbf{e}_0 \rangle_{\text{or}} = \mathbf{F}/n. \quad (21)$$

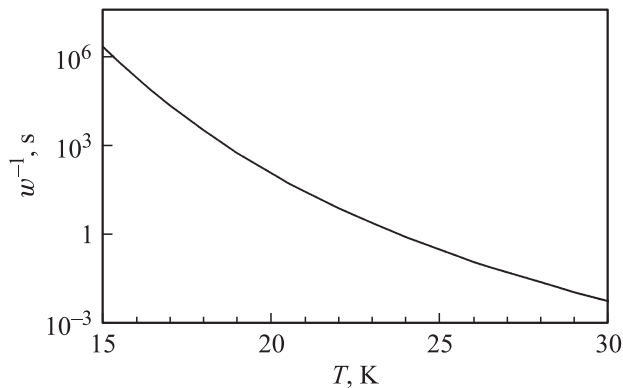


Рис. 2. Температурная зависимость характерных времен пребывания гидроксильных групп поверхности высокодисперсного SiO_2 в потенциальных ямах заторможенного вращения (см. формулу (20) и значения параметров, указанные в тексте).

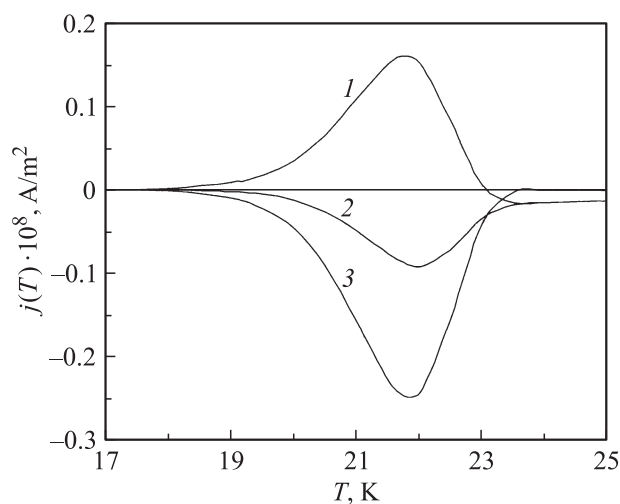


Рис. 3. Температурные зависимости плотностей токов ТСП с $F_p = F, F_d = 0$ (1), $F_p = F_d = F$ (2) и ТСД с $F_p = 0, F_d = F$ (3) для системы гидроксильных групп поверхности высокодисперсного SiO_2 (значения параметров указаны в тексте).

Таким образом, усреднение равновесного вектора дипольного момента μ_0 приводит к следующему выражению для вектора равновесной поляризации: $\mathbf{P}_0(T) = N \langle \mu_0 \rangle_{\text{ор}} \approx N \chi(T) \mathbf{F}$. В этом случае вклад V от асимметрии случайно ориентированных потенциальных ям (или эквивалентный ему параметр F_0) исчезает.

Проведем оценки температурной зависимости времен релаксации $w^{-1}(T)$ и характерных значений электрических токов термостимулированных процессов на примере гидроксильных групп поверхности высокодисперсного SiO_2 ($U/k_B = 600$ К, $\nu_\phi = 100\text{--}200$ cm^{-1} , $\nu = 10^{11}$ s^{-1} , $\mu \sim 1$ Д, $C_V \sim 10^{20}$ cm^{-3} [6–8]). Для этих систем температурная зависимость $w^{-1}(T)$ представлена на рис. 2. При температуре 15 К время замораживания ориентаций составляет больше 25 ч, тогда как, например, при $T = 30$ К оно меньше 10^{-2} с. Таким образом, процесс охлаждения образца во внешнем поле

достаточно проводить до температуры 15 К, а максимум спектра термостимулированной деполаризации при коэффициенте b скорости нагрева 0.1 К/с попадает в температурную область от 15 до 30 К.

Для напряженностей электрических полей F порядка 10^4 В/м и $T_0 = 15$ К имеем $\mu F/k_B T_0 \approx 1.61 \cdot 10^{-4}$ и $N \chi(T_0) F \approx 5.39 \cdot 10^{-8}$ С/м². Поскольку характерные значения пиков функции $\Phi(z)$ порядка 0.05 с⁻¹, пики плотностей электрических токов ТСД и ТСП оказываются порядка $3 \cdot 10^{-9}$ А/м². Соответствующие токи для образцов с поперечным сечением 1 см² тогда равны $3 \cdot 10^{-13}$ А. Известно, что типичные чувствительные электрометры могут измерять электрические токи в интервале от 10^{-17} до 10^{-5} А. Поэтому термостимулированные электрические токи, возникающие в системе гидроксильных групп поверхностей высокодисперсных оксидов, вполне достаточны для экспериментального измерения.

На рис. 3 приведены рассчитанные по формулам (6), (11) температурные зависимости плотностей токов, возникающих в системе гидроксильных групп поверхности высокодисперсного SiO_2 для трех термостимулированных процессов. Первые два из них относятся к процессам ТСП с $F_p = F, F_d = 0$ (кривая 1) и $F_p = F_d = F$ (кривая 2), а третий к процессу ТСД с $F_p = 0, F_d = F$ (кривая 3), где $F = 10^4$ В/м. Из представленных зависимостей видно, что амплитуда отрицательных пиков ТСД всегда больше амплитуды пиков ТСП.

4. Заключение

Несмотря на то что измерение электрических токов термостимулированных процессов стало мощным инструментом получения информации о состояниях полярных включений в твердых телах [1], теоретическое описание таких процессов, на наш взгляд, оставалось недостаточным. Действительно, хотя было совершенно понятно, что эти процессы описываются релаксационным уравнением (1), решение этого простого дифференциального уравнения проводилось аналитически в простейшем случае ТСД [3], когда изменение равновесной поляризации образца отсутствует, или путем численного решения уравнения (1) для ТСД и ТСП при учете изменения равновесной поляризации образца [2,5]. Попытка аналитического описания токов ТСП в работе [4] была не совсем удачной, поскольку достаточно большой вклад равновесной поляризации образца опускался. Из-за этого упущения в [4], например, считалось, что в процессе ТСП при $F_p = F_d$ пик электрического тока вообще не должен наблюдаться.

Для того чтобы рассмотреть все семейство термостимулированных процессов с единых позиций, достаточно было записать общее решение релаксационного дифференциального уравнения в интегральной форме (2), перейти от переменной времени к температуре (4), воспользоваться явными выражениями (5) для начальной и

равновесной поляризации в слабых электрических полях и записать результат для плотности электрического тока в компактной аналитической форме (6). В эту формулу входит электрическое поле F_d , прикладываемое к образцу при его охлаждении, и поле F_p , при котором происходит нагрев образца и измеряются токи, а также поле F_0 , описывающее собственную поляризацию. Наличие этих трех полей в одном соотношении делает его универсальным: процессы ТСД и ТСП, в которых обычно одно из первых двух полей отсутствует, а также смешанные процессы, в которых все поля отличны от нуля, описываются одним и тем же уравнением. Появляется возможность количественного сопоставления электрических токов, возникающих в этих процессах.

Температурные зависимости плотностей электрических токов определяются в формуле (6) функциями $\Phi(T)$ и $\Psi(T)$ (см. (7)). В эти функции входит обратное время релаксации, температурная зависимость которого может быть произвольной. Поэтому соотношения (6), (7) позволяют описывать токи термостимулированных процессов не только в простейшем случае аррениусовского закона времен релаксации, но и в других, более сложных случаях (одним из которых является случай, рассмотренный в [10]).

Низкотемпературное приближение функций $\Phi(T)$ и $\Psi(T)$, справедливое для времен релаксации, описываемых законом Аррениуса (8), позволяет сократить одно интегрирование и существенно упрощает их вычисление. Точность такого приближения весьма высока, что иллюстрирует рис. 1. Использование этого приближения перспективно особенно в тех случаях, когда измеряемые электрические токи происходят от локальных полярных включений, с некоторым распределением их характеристик и когда для теоретического описания требуется усреднение токов отдельных центров с определенной функцией распределения.

Микроскопическое рассмотрение прыжкового механизма переориентаций полярных адсорбированных молекул дает независимый вывод релаксационного уравнения для поляризуемости, введенного формулой (1) из феноменологических соображений. Содержащиеся в нем величины, обратное время релаксации и равновесная поляризация, связываются с микроскопическими характеристиками рассматриваемых молекул. На этом пути становятся также ясными следствия усреднения по ориентациям азимутальных ям заторможенного вращения. Если такие ямы неэквивалентны (что формально описывается введением полевого параметра F_0), то ориентационное усреднение обращает в нуль соответствующий вклад. Только в случае упорядоченного расположения неэквивалентных ям возникает дополнительный вклад в токи ТСД и ТСП, пропорциональный параметру F_0 . Проведенные оценки показывают, что токи ТСД и ТСП от таких образцов вполне достаточны для измерения, что открывает дополнительные возможности для определения характеристик этих интересных квазидвумерных дипольных систем.

Одним из важнейших результатов настоящей работы является корректный учет вклада изменения равновесной поляризации в температурно-стимулированные релаксационные процессы. Этот вклад описывается последним слагаемым в выражении (2) и определяется функцией $\Psi(T)$ в соотношениях (6), (7), (11). Именно этот вклад ответствен за уменьшение амплитуды пиков ТСП относительно ТСД в обычной постановке задачи, когда одно из электрических полей, F_p или F_d , отсутствует, и именно благодаря ему возникает пик при $F_p = F_d$. Общность полученных результатов позволяет их использование для изучения более сложных процессов с произвольными температурными зависимостями равновесной поляризации и диэлектрической восприимчивости системы. Это дает возможность анализа токов ТСД и ТСП в системах, в которых взаимодействие полярных включений приводит к кооперативным эффектам возникновения спонтанной поляризации. Поскольку вектор спонтанной поляризации будет следовать за вектором приложенного электрического поля, управляющего релаксационными процессами, в предложенной теории возникнут вклады, пропорциональные полемому параметру F_0 . При этом явный вид функций $P_0(T)$ и $\chi(T)$ можно выбрать из моделей, описывающих фазовые переходы в рассматриваемых системах.

Список литературы

- [1] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk, L.S. Andriyko, V.V. Turov, Y.M. Nychiporuk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba, A.L. Gabchak, V.D. Osovskii, Y.G. Ptushinskii, G.R. Yurchenko, O.A. Mishchuk, P.P. Gorbik, P. Pissis, J.P. Blitz. *Adv. Colloid Interface Sci.* **131**, 1–2, 1 (2007).
- [2] J. Vanderschueren, A. Linkens, J. Gasiot, J.P. Fillard, P. Parot. *J. Appl. Phys.* **51**, 9, 4967 (1980).
- [3] T. Nedetzka, M. Reichle, A. Mayer, H. Vogel. *J. Phys. Chem.* **74**, 18, 2652 (1970).
- [4] S.W.S. McKeever, D.M. Hughes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, 13, 1520 (1975).
- [5] J. Vanderschueren, M. Ladang, J. Niezette, M. Corapci. *J. Appl. Phys.* **58**, 12, 4654 (1985).
- [6] В.М. Розенбаум, В.М. Огенко, А.А. Чуйко. *УФН* **161**, 10, 79 (1991).
- [7] V.M. Rozenbaum, S.H. Lin. *Spectroscopy and dynamics of orientationally structured adsorbates*. World Scientific Publ., Co. Pte. Ltd, Singapore (2002). 200 p.
- [8] V.M. Rozenbaum, O.Ye. Vovchenko, T.Ye. Korochkova. *Phys. Rev. E* **77**, 061111-1 (2008).
- [9] P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 2, 251 (1990).
- [10] V. Halpern. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 2, 307 (1993).
- [11] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. Наука, М. (1979). 830 с.