

УДК 537.311

doi: 10.17238/issn2227-6572.2015.4.131

ВОЛКОВ Александр Сергеевич

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова
адрес: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17; e-mail: a.s.volkov@narfu.ru

КОПОСОВ Геннадий Дмитриевич

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова
адрес: 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17; e-mail: fc.genphys@pomorsu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ С МНОГОАТОМНЫМ КИСЛОТНЫМ ОСТАТКОМ НА УДЕЛЬНУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ЛЬДА В МЕРЗЛЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ

В работе представлены результаты исследований по влиянию температуры и концентрации кислотных примесей диссоциирующих кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) на удельную электрическую проводимость σ мерзлой влагосодержащей дисперсной системы на основе порошка мелкозернистого кварца на частотах 0,1, 1 и 10 кГц. Исследования проводились с помощью измерителя иммитанса E7-14, образец на основе кварца с примесью кислоты исследуемой концентрации помещался в измерительную ячейку – плоский конденсатор. Диапазон температур составлял 120–290 К, диапазон концентраций примесей кислот – от 10^{-6} до 10^{-2} М. Опираясь на факт определенности электропроводности мерзлой дисперсной системы электропроводностью льда и на дебаевские формулы частотной дисперсии удельной электрической проводимости, определены параметры частотной дисперсии модели Дебая: высокочастотная σ_∞ и статическая σ_s электрические проводимости, а также время релаксации τ_σ . На основе сравнения с подобными характеристиками для дисперсной системы без примеси определен вклад примесей в эти параметры и в дальнейшем выдвинута модель поведения примеси во льду. Выявлено, что при замерзании дисперсной системы с примесью образуются состояния «ион–ионный дефект H_3O^+ » и «ион–ориентационный дефект D^+ ». Связанные состояния образуются из протонов в результате электростатических и диффузионных процессов протонно-донорной примеси диссоциирующей кислоты. При повышении температуры связанные пары ионов распадаются.

Ключевые слова: дисперсные системы, лед с примесью, удельная электрическая проводимость, время релаксации, полупроводниковые свойства льда.

Лед – протонный полупроводник [1]. Причина полупроводниковых свойств, сближающая лед с привычными электронными полу-

проводниками, заключается в одинаковой температурной зависимости концентрации основных носителей $n = n_0 \cdot \exp(-\Delta E_n / 2kT)$ и

проводимости $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta E_\sigma/kT)$, а также в прыжковом характере перемещения связанных зарядов. Перенос электрического заряда, согласно идеям Бьеррума [2] и Грэнхера [3], осуществляется путем пространственного перемещения ориентационных (L^- и D^+) и ионных (OH^- и H_3O^+) дефектов. Оба типа дефектов перемещаются в результате прыжкового перемещения протонов.

В природе в воде всегда присутствуют примеси, и вопрос об их влиянии на электрические свойства льда до конца не решен. В работе [1] утверждается, что кислотные примеси являются протонно-донорными, генерирующими L^- -дефекты, а щелочные – протонно-акцепторными, генерирующими D^+ -дефекты. К этому утверждению есть возражение относительно термина «генерирующие». Формально кислотная примесь полностью диссоциирована до замораживания и существует в растворе с избытком протонов и ионов кислотного остатка. При замораживании временно возникает избыток протонов, которые в кристаллической решетке становятся H_3O^+ и D^+ , при этом $(n(H_3O^+) + n(D^+)) > n$, где n – собственная концентрация дефектов. Например, через некоторое время для примеси HCl эти дефекты продиффундируют к иону Cl^- , и возникнут комплексы $(Cl^- + H_3O^+)$ и $(Cl^- + D^+)$, но не молекулы HCl . Об этом, в частности, указано в работе [4]. Второй аспект проблемы исследования льда с примесями связан с тем, что по причине сегрегации затруднительно исследовать монокристаллы с большими концентрациями примеси.

Концепция проведенных исследований базируется на трех положениях:

- для льда в дисперсной фазе диффузия примесей по объему затруднена;
- при быстром замораживании диффузия молекул примесей на большие расстояния невозможна;
- проводимость мерзлой дисперсной среды определяется проводимостью льда.

В поликристаллическом состоянии наблюдается близкое к однородному распределение примеси, что было подтверждено по рентгенофлуоресцентному методу в работе [5] на примере примеси KCl как по K , так и по Cl .

Материалы и методы. В исследовании использовались примеси одно-, двух- и трехосновных кислот HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 при молярных концентрациях C 10^{-6} ; 10^{-5} ; 10^{-4} ; 10^{-3} и 10^{-2} М. В качестве матрицы влагосодержащей дисперсной системы (ВДС) выступал мелкозернистый порошок кварца. Влажность образца составляла 12 %. Измерения проводились на оригинальном измерительном стенде, основой которого является измеритель иммитанса E7-14, позволяющий осуществлять измерения на частотах переменного электрического поля 0.1, 1 и 10 кГц. Образец помещался в плоский конденсатор площадью 50×50 мм с расстоянием между обкладками 2 мм, охлаждение осуществлялось с помощью жидкого азота. Осуществлялись измерения проводимости конденсатора с образцом G' и без образца G_0 . На основании этих данных рассчитывалась удельная электрическая проводимость образца $G = G' - G_0$.

Известно [1, 4], что в монокристаллах выполняется дебаевская частотная дисперсия:

$$\sigma = \sigma_\infty - \frac{\sigma_\infty - \sigma_s}{1 + (\omega\tau_\sigma)^2}, \quad (1)$$

где σ_∞ и σ_s – высокочастотная и статическая удельные проводимости, τ_σ – время релаксации электрической проводимости, ω – циклическая частота электрического поля.

Дебаевская частотная дисперсия – первая теоретическая основа настоящей работы. На основании измерений удельной электрической проводимости σ на трех частотах из системы уравнений (1) можно найти высокочастотную σ_∞ и статическую σ_s удельные проводимости и время релаксации τ_σ . Методика расчета описана в [6] более подробно.

В качестве второй теоретической основы работы используется феноменологическая теория Жаккара [7], базирующаяся на анализе прыжкового характера движения ионных (H_3O^+

и OH^-) и ориентационных (D^+ и L^-) дефектов в кристалле льда. В соответствии с этой теорией,

$$\begin{cases} \sigma_\infty = \sigma_{ion} + \sigma_{or}, \\ \frac{(q_{ion} + q_{or})^2}{\sigma_S} = \frac{q_{ion}^2}{\sigma_{ion}} + \frac{q_{or}^2}{\sigma_{or}}, \end{cases} \quad (2)$$

где $\sigma_{or} = \sigma_D + \sigma_L$; $\sigma_{ion} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} + \sigma_{\text{OH}^-}$; $q_{ion} = 0.62e$; $q_{or} = 0.38e$.

Система уравнений (2) на основании найденных значений σ_∞ и σ_S позволяет сначала определить σ_{or}/σ_{ion} , а затем рассчитать проводимости по ориентационным σ_{or} и ионным σ_{ion} дефектам:

$$\begin{cases} \sigma_{or} = \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{1}{\sigma_{or}/\sigma_{ion}}}, \\ \sigma_{ion} = \frac{\sigma_\infty}{1 + \sigma_{or}/\sigma_{ion}}. \end{cases} \quad (3)$$

В качестве третьей теоретической основы выступает теория ионной прыжковой релаксационной поляризации [8], в соответствии с которой

$$\sigma_\infty - \sigma_S = \frac{q^2 \delta^2 n}{12kT\tau_\sigma}, \quad (4)$$

где q – заряд иона, δ – длина прыжка.

Результаты и обсуждение. Типичная температурная зависимость удельной электрической проводимости на частотах 100 Гц, 1 и 10 кГц для образца ВДС с примесью H_2SO_4 концентрацией $C = 10^{-4}$ М представлена на *рис. 1*. На *рис. 2* изображены температурные зависимости параметров дебаевской частотной дисперсии σ_∞ и σ_S для дистиллированной воды и различных примесей концентрацией $C = 10^{-4}$ М при влажности образца ВДС $W = 12\%$. На *рис. 1* и *2* хорошо виден полупроводниковый вид температурной зависимости удельной электрической проводимости.

Для выявления влияния примесей на электрические свойства (проводимости по ориентационным и ионным дефектам, время релаксации) можно определить величины

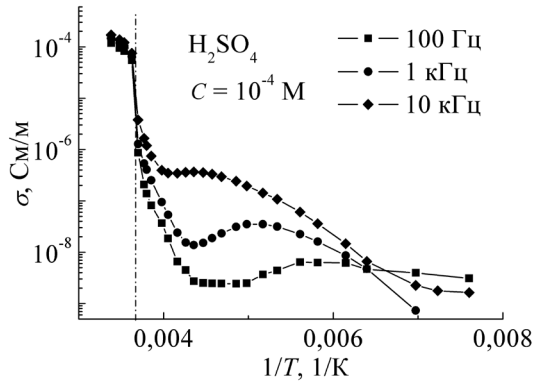


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электрической проводимости ВДС влажностью 12 % с примесью H_2SO_4 при частотах электрического поля 100 Гц, 1 и 10 кГц

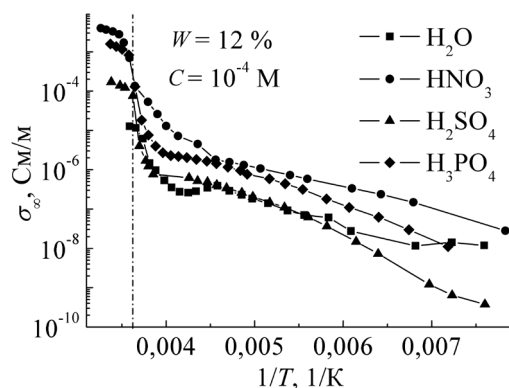
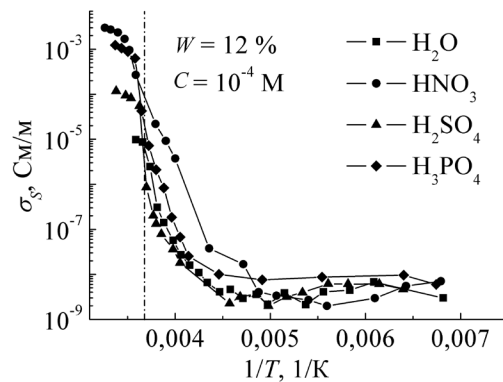


Рис. 2. Температурные зависимости дебаевских характеристических параметров σ_∞ и σ_S ВДС влажностью 12 % для дистиллированной воды и различных примесей концентрацией $C = 10^{-4}$ М

$$\left(\frac{\sigma_{or}(C)}{\sigma_{or}(C=0)}\right)_{W=const}$$

$$\left(\frac{\sigma_{ion}(C)}{\sigma_{ion}(C=0)}\right)_{W=const} \text{ и}$$

$$\left(\frac{\tau_{\sigma}(C)}{\tau_{\sigma}(C=0)}\right)_{W=const}$$

Зависимости от температуры величин

$$\left(\frac{\sigma_{or}(C)}{\sigma_{or}(C=0)}\right)_{W=const} \text{ и}$$

$$\left(\frac{\sigma_{ion}(C)}{\sigma_{ion}(C=0)}\right)_{W=const}$$

для ВДС с примесью H_2SO_4 в качестве примера представлены на рис. 3.

Температурные зависимости

$$\left(\frac{\sigma_{or}(C)}{\sigma_{or}(C=0)}\right)_{W=const}$$

$$\left(\frac{\sigma_{ion}(C)}{\sigma_{ion}(C=0)}\right)_{W=const} \text{ и}$$

$$\left(\frac{\tau_{\sigma}(C)}{\tau_{\sigma}(C=0)}\right)_{W=const}$$

позволяют сделать следующие выводы.

Примесь HNO_3 :

– увеличивает проводимость по ориентационным дефектам, скорее всего, за счет D^+ -дефектов;

– подавляет проводимость по ионным дефектам, но при $T > 200$ К наблюдается возрастание ионной проводимости с энергией активации $\Delta E_a = (0.75 \pm 0.05)$ эВ;

– не влияет существенно на время релаксации.

Примесь H_2SO_4 :

– увеличивает проводимость по ориентационным дефектам с энергией активации при $T < 160$ К $\Delta E_a = (0.30 \pm 0.03)$ эВ;

– не изменяет проводимость по ионным дефектам при $T < 190$ К и резко возрастает при $T > 200$ К с энергией активации $\Delta E_a = (0.80 \pm 0.06)$ эВ;

– уменьшает время релаксации при $T < 200$ К, а при $T > 200$ К увеличивает с возрастанием температуры, что свидетельствует о задержке носителей в поле ионов примеси.

Примесь H_3PO_4 :

– во всем диапазоне отрицательных температур увеличивает проводимость по ориентационным дефектам;

– подавляет при $C < 10^{-2}$ М и $T < 200$ К ионную проводимость, но при $T > 200$ К наблюдается возрастание вклада в ионную проводимость с энергией активации $\Delta E_a = (0.95 \pm 0.08)$ эВ;

– существенно не влияет на время релаксации основных носителей, но при $C = 10^{-2}$ М время релаксации нарастает, что говорит о задержке носителей в поле ионов.

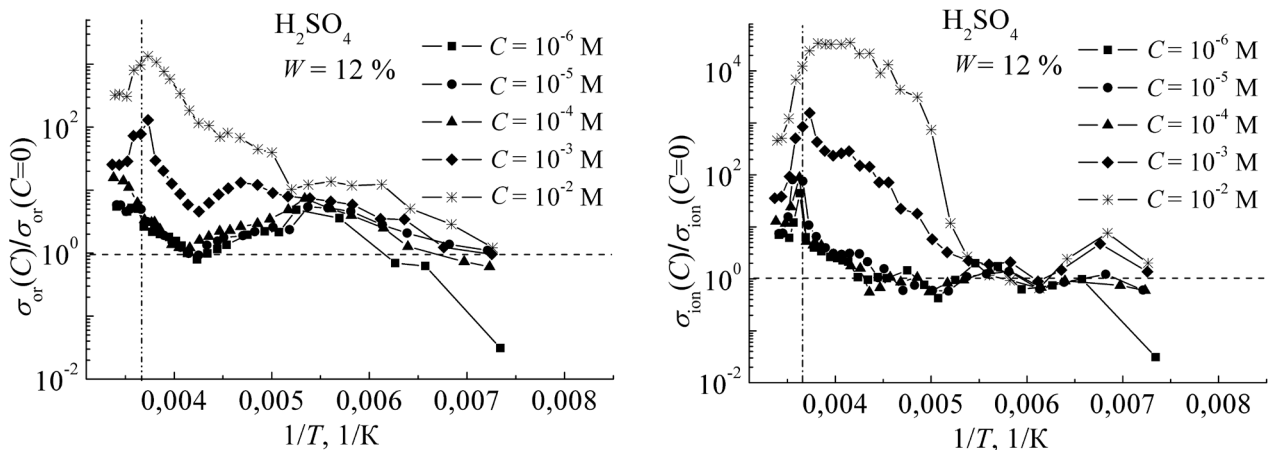


Рис. 3. Температурные зависимости эффективности влияния примеси на проводимость по ориентационным и ионным дефектам для ВДС влажностью 12 % с примесью H_2SO_4

Вклад примеси в концентрацию носителей определяется функцией

$$A = \left[\begin{array}{l} (\sigma_{\infty} - \sigma_s)_C \cdot T \cdot (\tau_{\sigma})_C - \\ - (\sigma_{\infty} - \sigma_s)_{C=0} \cdot T \cdot (\tau_{\sigma})_{C=0} \end{array} \right] \sim \Delta n_C. \quad (5)$$

Зависимости $\Delta n_C = f(1/T)$ имеют точки перегиба и являются экспоненциальными с энергией активации ΔE_{1n} при $T < T_{per}$ и ΔE_{2n} при $T > T_{per}$. Значения ΔE_{in} представлены в таблице. Относительная погрешность числовых данных не превышает 6 %.

Количество ионных дефектов уменьшается за счет захвата ионами примеси. Отрицательно заряженные ионы примеси создают связанное

$\Delta E_{sred} \approx (0.090 \pm 0.008)$ эВ) $C = 0.02$; для H_2SO_4 (при $\Delta E_{sred} \approx (0.114 \pm 0.009)$ эВ) $C = 0.014$; для H_3PO_4 (при $\Delta E_{sred} \approx (0.17 \pm 0.02)$ эВ) $C = 0.0018$.

Отношение $(\Delta n_C/n_{C=0})_{W=const}$ можно определить из соотношения

$$B = \frac{(\sigma_{\infty} - \sigma_s)_C \cdot (\tau_{\sigma})_C}{(\sigma_{\infty} - \sigma_s)_{C=0} \cdot (\tau_{\sigma})_{C=0}} - 1. \quad (6)$$

Анализ зависимости $B = f(1/T)$ (рис. 4) показывает, что введение примеси в лед несущественно влияет на удельную электрическую проводимость твердых растворов примесей HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 при температурах $T < 220$ К. Так, для примеси H_2SO_4 при

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДОБАВОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ПРИМЕСЬЮ

C, M	HNO ₃			H ₂ SO ₄			H ₃ PO ₄		
	T _{per} , K	ΔE _{1n} , эВ	ΔE _{2n} , эВ	T _{per} , K	ΔE _{1n} , эВ	ΔE _{2n} , эВ	T _{per} , K	ΔE _{1n} , эВ	ΔE _{2n} , эВ
10 ⁻⁶	215	–	0.49	230	0.04	0.51	240	0.33	1.86
10 ⁻⁵	235	0.08	1.36	230	0.15	0.35	230	0.15	1.32
10 ⁻⁴	245	0.10	2.40	230	0.08	0.51	260	0.18	1.57
10 ⁻³	210	0.05	0.46	230	0.16	0.37	260	0.18	2.1
10 ⁻²	210	0.13	1.29	210	0.14	0.54	160	0.19	0.66

состояние с ориентационными D⁺-дефектами, что создает деионизацию примеси. С увеличением температуры при $T < T_{per}$ идет отрыв D⁺-дефектов, что и обуславливает возрастание Δn_C . При температурах $T > T_{per}$ активизируется процесс образования гетерофазных флуктуаций [8], сопровождающийся увеличением концентрации как основных (ориентационных), так и неосновных (ионных) дефектов. Последний факт объясняет возрастание $(\sigma_{ion}(C)/\sigma_{ion}(C=0))_{W=const}$ вблизи точки плавления льда.

Представим $\Delta n_C = \nu \cdot N_{pr} \cdot \exp(-\Delta E/kT)$, где ν – валентность. Тогда отношение $\Delta n_C/N_{pr} = \exp(-\Delta E/kT)$ даже в максимуме при $T \approx 270$ К составляет, с учетом валентности ν ионов, для примеси HNO_3 (при

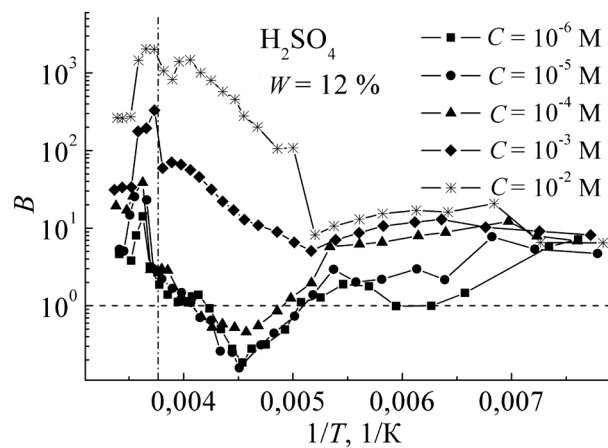


Рис. 4. Температурная зависимость величины B (6) для ВДС влажностью 12 % с примесью H_2SO_4 при различных концентрациях

$C = 10^{-2}$ М, когда на 100 молекул воды приходится 1 молекула примеси, при температуре 160 К проводимость увеличивается только в 10 раз. Причиной этому является то, что положительно заряженные ионы H^+ , избыточные по отношению к равновесному, занимают места ориентационных D^+ -дефектов, которые «прилипают» к отрицательно заряженным ионам примеси. Возникают пары «ион⁻–ориентационный дефект D^+ » и «ион⁻–ионный дефект H_3O^+ ». В итоге при $T < 220$ К создается квазиравновесное состояние $n_{or}^- \sim n_{or}^+$, когда концентрация ориентационных дефектов в чистом льду $n_{or} = 0.6 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, что составляет $n_{or}/n_{or}(H_2O) = 1.8 \cdot 10^{-10}$ дефектов на молекулу. При этом возможно рассеяние носителей при движении в окрестности иона примеси. При $T > 220$ К наблюдается рост проводимости как по ориентационным, так и по ионным дефектам. Вследствие генерации примесными молекулами ионного остатка, вероятнее всего

увеличение концентрации как ионных, так и ориентационных дефектов, сопровождающее фазу предплавления льда [9].

Заключение. Кислотные примеси являются протонно-донорными: в процессе фазового перехода при замерзании в структуру льда «впрыскивается» избыточное число подвижных протонов, которые становятся положительно заряженными примесными ионными и ориентационными D^+ -дефектами. После этого диффузионный процесс и электростатическое взаимодействие приводят к созданию связанных состояний «ион⁻–ионный дефект H_3O^+ » и «ион⁻–ориентационный дефект D^+ ». При повышении температуры происходит разрыв этих связей.

Влияние примеси на удельную электрическую проводимость незначительно при $T < 220$ К, когда преобладает собственная температурная генерация носителей, и значительно при $T > 220$ К, когда начинается генерация носителей, связанных с ионами кислотного остатка.

Список литературы

1. Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация // УФН. 1998. Т. 168, № 1. С. 29–54.
2. Bjerrum N. Structure and Properties of Ice // Science. 1952. V. 115. P. 385–390.
3. Granicher H., Jaccard C., Scherrer P., Steinemann A. Dielectric Relaxation and the Electrical Conductivity of Ice Crystals // Discuss. Faraday Soc. 1957. 23. P. 50–62.
4. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. N.Y., 2006.
5. Волков А.С., Копосов С.Г., Малков А.В. Исследование влияния быстрой заморозки льда во влажосодержащей дисперсной среде на распределение элементов К и Сl по образцу // Физ. вестн. ин-та естест. наук и биомедицины САФУ: сб. науч. тр. 2011. Вып. 10. С. 87–90.
6. Тягунин А.В., Копосов Г.Д. Механическая смесь гранулированного льда с песком. LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 196 с.
7. Jaccard C. Thermodynamics of Irreversible Processes Applied to Ice // Phys. Kondens. Materie. 1964. V. 3. P. 90–118.
8. Копосов Г.Д., Тягунин А.В. Физика пассивных диэлектриков: учеб. пособие. Архангельск, 2013.
9. Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю. Анализ предплавления льда во влажосодержащих дисперсных средах // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 14. С. 80–86.

References

1. Tonkonogov M.P. Dielektricheskaya spektroskopiya kristallov s vodorodnymi svyazyami. Protonnaya relaksatsiya [Dielectric Spectroscopy of Hydrogen-Bonded Crystals. Proton Relaxation]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1998, vol. 168, no. 1, pp. 29–54.

2. Bjerrum N. Structure and Properties of Ice. *Science*, 1952, vol. 115, pp. 385–390.
3. Granicher H., Jaccard S., Scherrer P., Steinemann A. Dielectric Relaxation and the Electrical Conductivity of Ice Crystals. *Discuss. Faraday Soc.*, 1957, no. 23, pp. 50–62.
4. Petrenko V.F., Whitworth R.W. *Physics of Ice*. New York, 2006.
5. Volkov A.S., Koposov S.G., Malkov A.V. Issledovanie vliyaniya bystroy zamorozki l'da vo vlagosoderzhashchey dispersnoy srede na raspredelenie elementov K i Cl po obraztsu [Investigation of the Effect of Fast Ice Freezing in the Water-Containing Dispersion Medium on the Distribution of Elements of K and Cl by a Pattern]. *Fizicheskiy vestnik instituta estestvennykh nauk i biomeditsiny SAFU: sb. nauch. tr.*, 2011, no. 10, pp. 87–90.
6. Tyagunin A.V., Koposov G.D. *Mekhanicheskaya smes' granulirovannogo l'da s peskom* [Mechanical Mixture of Granular Ice with Sand]. Saarbrücken, 2012. 196 p.
7. Jaccard S. Thermodynamics of Irreversible Processes Applied to Ice. *Phys. Kondens. Materie.*, 1964, vol. 3, pp. 90–118.
8. Koposov G.D., Tyagunin A.V. *Fizika passivnykh dielektrikov: ucheb. posobie* [Physics of Passive Dielectrics]. Arkhangelsk, 2013.
9. Koposov G.D., Bardyug D.Yu. Analiz predplavleniya l'da vo vlagosoderzhashchikh dispersnykh sredakh [Analysis of Ice Pre-Melting in the Water-Containing Dispersive Media]. *Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*, 2007, vol. 33, no. 14, pp. 80–86.

doi: 10.17238/issn2227-6572.2015.4.131

Volkov Aleksandr Sergeevich

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov
Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation;
e-mail: a.s.volkov@narfu.ru

Koposov Gennadiy Dmitrievich

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov
Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation;
e-mail: fc.genphys@pomorsu.ru

RESEARCH OF THE IMPACT OF IMPURITY WITH POLYATOMIC ACID RESIDUAL ON THE ELECTRIC CONDUCTIVITY OF ICE IN FROZEN DISPERSE MEDIUM

The paper presents the research results of the impact of temperature and concentration of acid impurities of dissociating acids (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) on the electric conductivity σ of water-containing disperse system based on fine-grained quartz powder at frequencies of 0.1, 1 and 10 kHz. The studies were conducted with the use of the LCR meter E7-14; a sample based on quartz with the admixture of acid of testing concentration was placed into the measuring cell – plate condenser. The temperatures range was 120...290 K; the range of concentrations of acid impurities was 10^{-6} ... 10^{-2} M. Based on the fact of the electric conductivity determination of frozen disperse system by the conductivity of ice and on the Debye formulae of frequency dispersion of electric conductivity, the parameters of frequency dispersion of the Debye model were determined: high-frequency σ_∞ and static σ_s conductivities and the relaxation time τ_σ . On the basis of comparison with the similar characteristics for the disperse system without impurity the contribution of impurities into these parameters is determined and the behavioral model of impurity in ice is suggested. At freezing of impure disperse system the states of “ion–ion defect H_3O^+ ” and “ion–orientation defect D^+ ” are formed. Bound states are formed from protons in the result of electrostatic and diffusion processes of proton-donor impurity of dissociating acid. When the temperature increases the bound pairs of ions are decomposed.

Keywords: disperse systems, impure ice, electric conductivity, relaxation time, semiconducting properties of ice.