

С. Ю. Теренин<sup>1</sup>, Н. Т. Максимова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, Российская Федерация

<sup>2</sup>Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Российская Федерация

## ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ НА ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ LIF И NAF

**Аннотация.** Непрерывные разработки новых источников энергии активно ведутся в следующих направлениях: увеличение мощности; более длительные сроки возможной эксплуатации; возможность эксплуатации в жидких средах; возможность использования в органических средах, без вреда для организма. Одними из наиболее перспективных источников энергии, развивающихся в этих направлениях, являются электреты. Электреты бывают множества видов, в частности, электреты на основе дисперсных сред. Эффективность мелкодисперсных электретов на основе кристаллов может быть повышена за счёт предварительного облучения материала. В статье приведены результаты исследований, направленных на изучение этого эффекта и определение условий его оптимального использования. На основе полученных результатов сформулированы следующие выводы: при предварительно облучении кристаллов фторидов лития и натрия наблюдается резкое усиление электретных свойств дисперсной среды на основе этих кристаллов; с увеличением экспозиционной дозы, полученной кристаллами, этот эффект усиливается до определённого момента; при достижении определённого уровня полученного излучения, эффект усиления электретных свойств начинает резко снижаться; предположительно, заряженные дефекты точечной структуры, образованные при ионизирующем облучении, усиливают ЭДС источника за счёт увеличения поверхностного заряда кристаллитов дисперсной среды, что приводит к увеличению разности потенциалов двойного электрического слоя, образованного внутри увлажнённой дисперсной среды; усиление разности потенциалов ДЭС в свою очередь влечёт за собой усиление взаимодействия адсорбционного слоя ДЭС, что приводит к увеличению времени релаксации зарядов электрета.

**Ключевые слова:** двойной электрический слой, электрет, ЭДС, центры окраски, механоактивация, дисперсная среда, кристаллы.

S. Yu. Terenin<sup>1</sup>, N. T. Maksimova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Irkutsk State Transport University, Irkutsk, the Russian Federation

<sup>2</sup>Irkutsk State University, Irkutsk, the Russian Federation

## INFLUENCE OF COLOR CENTERS ON THE ELECTRET EFFECT IN DISPERSE MEDIA BASED ON LIF AND NAF CRYSTALS

**Abstract.** Continuous development of new energy sources is actively pursued in the following directions: increasing the power; longer periods of possible operation; possibility of operation in liquid media; possibility of use in organic media, without harm to the organism. One of the most promising energy sources developing in these directions are electret. Electrolytes come in many types, in particular, electrolytes based on dispersed media. The efficiency of finely dispersed crystal-based electret can be improved by pre-irradiation of the material. The paper presents the results of studies aimed at studying this effect and determining the conditions for its optimal use. Based on the results obtained the following conclusions are formulated: at pre-irradiation of lithium and sodium fluoride crystals a sharp strengthening of the electret properties of the disperse medium based on these crystals is observed; with increasing exposure dose received by crystals, this effect increases to a certain point; when a certain level of radiation received is reached, the effect of strengthening the electret properties begins to decrease dramatically; presumably, charged point structure defects formed by ionizing irradiation.

**Keywords:** double electric layer, electret, EMF, color centers, mechanoactivation, disperse medium, crystals.

### Введение

Активно ведутся разработки новых источников энергии в направлениях большей мощности, компактности, долговечности и экологичности. Одними из наиболее

перспективных источников энергии в этих направлениях являются электреты на основе дисперсных сред. Существует эффект, благодаря которому, можно усилить электретные характеристики источников энергии на основе дисперсных сред кристаллов [1-5].

Эффект заключается в изменении электретных характеристик дисперсных сред кристаллов при их предварительном облучении, ионизирующем излучением. Происходит это благодаря формированию точечных дефектов структуры кристаллов, именуемых центрами окраски. Эти дефекты бывают как незаряженные, например, F центры, так и заряженные, например,  $F_2^-$  или  $F_3^+$  центры. Образование заряженных дефектов структуры в объеме кристалла влечёт за собой изменение заряда кристаллитов, образованных в результате механического диспергирования кристалла. Именно благодаря такому изменению происходит изменение электретных характеристик дисперсного вещества при его предварительном облучении.

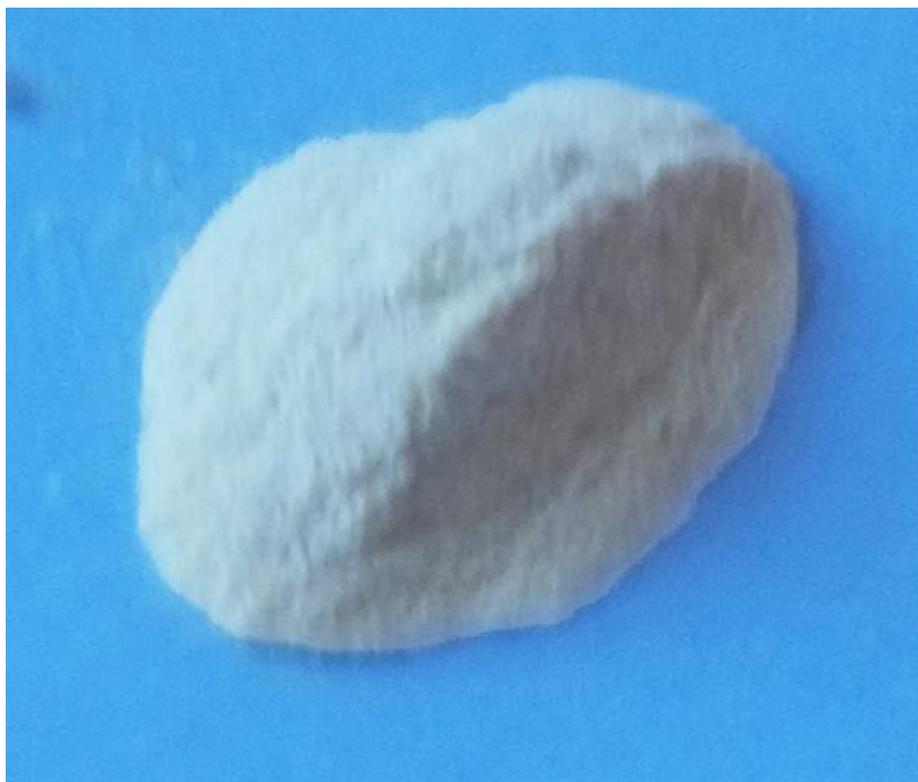
### **Материалы исследования и этапы их подготовки**

В качестве материалов исследования были взяты кристаллы фторидов лития и натрия (рис. 1). Они являются отличным модельными объектами, за счёт высокой энергии кристаллической решётки, кубической сингонии и слабой степени химического взаимодействия кристалла и водной среды. Последнее свойство является важным за счёт того, что ЭДС образуется в среде, только при её предварительном увлажнении, для создания каналов проводимости [6-7].



**Рис. 1. Кристаллы фторидов лития (левый) и натрия (правый) в УФ излучении**

В процессе механического диспергирования происходит разрыв химических связей между атомами кристалла, в результате чего происходит высвобождение большого количества энергии, связанного с энергией кристаллической решетки вещества (рис. 2). Часть энергии идёт на создание новой развитой поверхности из множества кристаллитов, которая обеспечивает активное взаимодействие частиц с водной средой и формирование ЭДС источника энергии на основе дисперсной среды [8-9].



**Рис. 2. Диспергированный кристалл фторида лития**

Предварительное облучение кристаллов ведёт к образованию в их объеме центров окраски. Наличие подобных изменений можно наблюдать с использованием различных методов спектроскопии. Такие изменения сохраняются и после механического диспергирования материала, что влечёт к изменению свойств кристаллитов (рис. 3) [10].



**Рис. 3. Облученная (слева) и не облученная (справа) среды фторида натрия  
Методы исследования**

В качестве метода исследования радиационной дефектности использовался метод абсорбционной спектроскопии. Метод заключается в пропускании света сквозь кристалл и определении степени его поглощения в среде. Благодаря такому методу можно установить наличие различных центров окраски в кристалле, образованных в результате воздействия ионизирующего излучения.

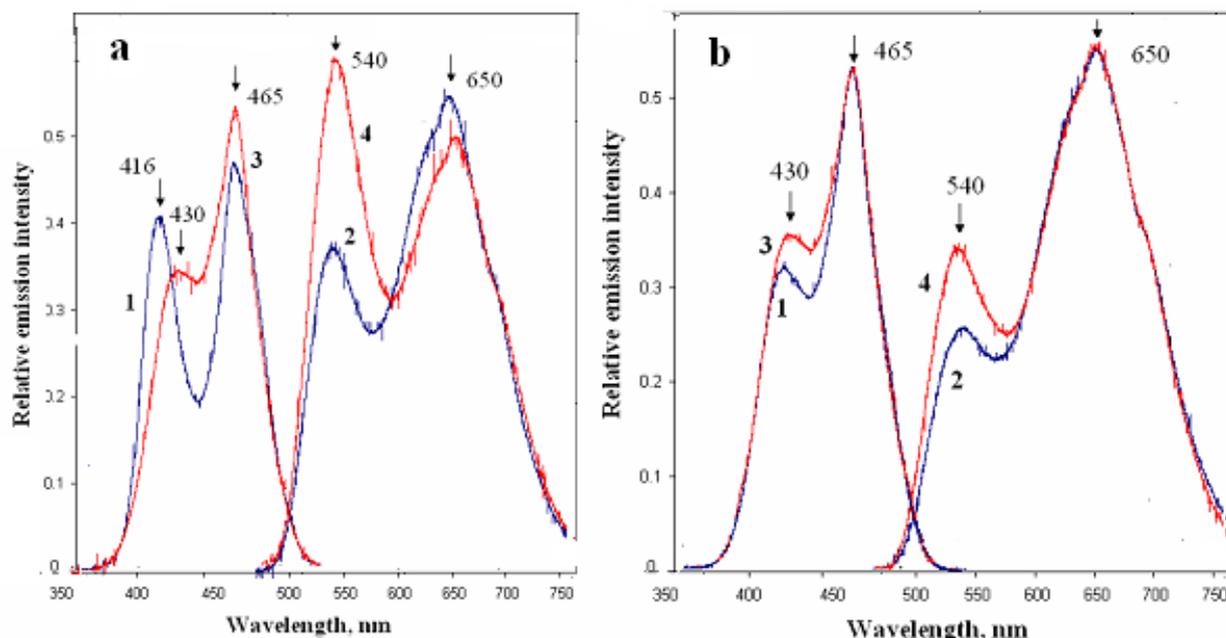
Однако для исследования дефектности дисперсной среды необходимо использовать метод люминесцентной спектроскопии. Спектры люминесценции также содержат информацию о центрах окраски. Каждому центру окраски соответствует своя полоса поглощения и люминесценции, которая отличается от линий самого кристалла. Длины волн полос люминесценции центров окраски приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Полосы люминесценции центров окраски в кристалле фторида лития**

Название дефекта	Свечение, нм
Фторид лития	
$F_2$	670
$F_3$	495 и 730
$F_3^+$	543
$F_2^+$	910

На полученных спектрах люминесценции можно наблюдать несколько интересных явлений (рис. 4).



**Рис. 4. Спектры люминесценции дисперсной среды (красные линии) и монокристалла (синие линии) на основе фторида лития для умеренно (слева) и сильно (справа) облученного кристалла**

Первое, это наличие изменений в концентрации  $F_3^+$  центров в области 540 нм. В дисперсной среде наблюдается рост этой полосы и незначительное изменение интенсивности полосы  $F_2$  центров в области 650 нм. Второе, это то, что этот эффект наиболее ярко выражен в среде на основе умеренно облученного кристалла.

Следующий метод исследования, это метод термостимулированного тока. Метод заключается в наблюдении тока на веществе с постоянной скоростью изменения температуры. Данный метод позволит изучить степень способности материала к запасанию и сохранению энергии. На спектрах ТСТ (рис. 5) можно наблюдать аналогичное явление с методом люминесцентной спектроскопии.

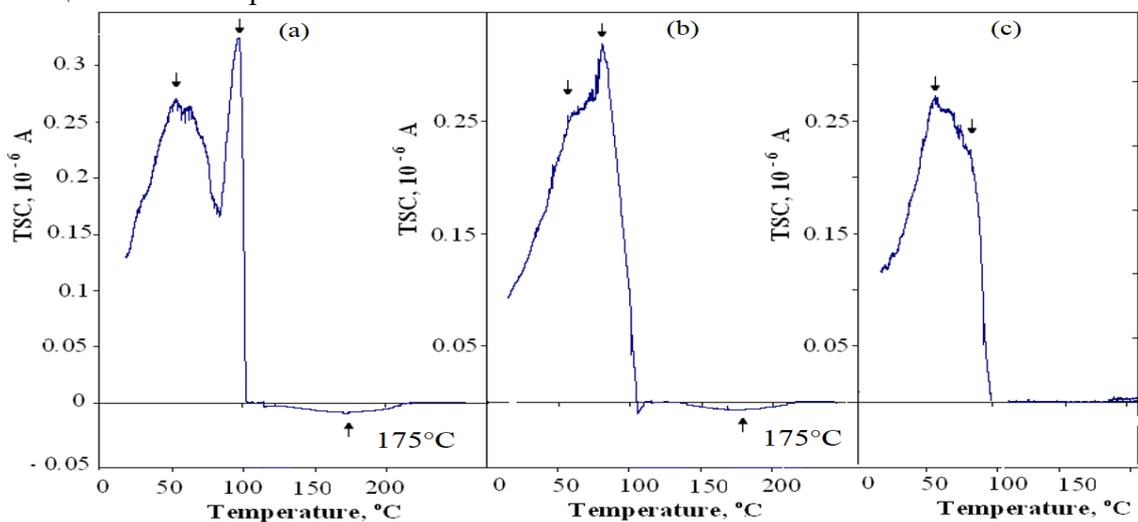


Рис. 5. Спектры ТСТ для дисперсных сред на основе умеренно (левый) сильно (средний) и чрезмерно (правый) облученных кристаллов фторида лития

Когда в среде на основе умеренно облученного кристалла эффект наблюдается более ярко и постепенно сходит на нет, при дальнейшем облучении монокристалла. Сам эффект заключается в наличии высокотемпературного пика в области 175 градусов.

Создание экспериментального источника энергии

В качестве дополнительного и более наглядного метода исследования был поставлен эксперимент по созданию экспериментального источника энергии на основе наших дисперсных среды.

Для этого эксперимента были сконструированы соответствующие контейнеры (рис. 6), в которые засыпалась предварительно увлажнённая среда.



Рис. 6. Контейнеры старого (левый) и нового (правый) образца

После чего контейнеры подключались к мультиметры и снимались показания ЭДС источника. Такие измерения повторялись на протяжении нескольких дней, чтобы изучить время релаксации зарядового состояния среды. Полученные данные представлены в таблице 2.

По данным наблюдений можно заметить воспроизведения эффекта, при котором наиболее яркие изменения электретных характеристик наблюдаются в дисперсных средах на

основе умеренно облученных кристаллов и постепенно уменьшаются при дальнейшем воздействии ионизирующего излучения. Также можно наблюдать более высокие значения ЭДС для дисперсной среды на основе облученных кристаллов фторида натрия. Это связано с более сильной степенью химического взаимодействия вещества с водной средой.

Таблица 2

**ЭДС экспериментального источника энергии на основе дисперсной среды**

Доза облучения материала основы дисперсной среды, Кл/кг	ЭДС, мВ	Ток, мкА	Длительность существования тока
Фторид лития (ячейки старого образца)			
			Не менее 10 дней
$10^4$			Не менее 50 дней
$10^5$			Не менее 30 дней
Фторид натрия (ячейки нового образца)			
$10^5$			

**Физический принцип образования ЭДС**

Образование ЭДС в нашей среде связано с явлением двойного электрического слоя. Это явление заключается в образовании разности потенциалов на границе соприкасающихся жидкой и твердой фаз. В качестве частиц твердой фазы выступают кристаллиты, образованные при механическом диспергировании материала. А частицами жидкой фазы полярные молекулы воды, образованные при увлажнении среды. Двойной электрический слой имеет свою структуру (рис. 7.)

В такой структуре имеется несколько слоев. Самый ближний к поверхности кристаллита, это внутренний слой Геймгольца. Он имеет наибольшее значение разности потенциалов, наименьшую протяженность и состоит из адсорбированных молекул жидкой фазы на поверхности кристаллитов, поэтому также называется адсорбционным слоем. Следующий по удаленности, это внешний слой Геймгольца. Этот слой имеет меньшее значение разности потенциалов, но чуть большую протяженность за счёт расположения в нём, как части адсорбированных молекул, так и свободных ионов. Следующий по удалённости слой, это слой Гуи или слой свободных ионов. Он имеет наименьшие значения разности потенциалов, но и наибольшую протяженность.

**Модель процессов образования энергии**

На основе полученных экспериментальных данных и литературы по данному вопросу была составлена следующая модель процесса образования энергии (рис. 8.).

При механическом диспергировании: создаётся активная развитая поверхность из множества заряженных кристаллитов; разрушение химических связей создает некомпенсированные заряды на поверхности кристаллитов; разрушение химической связи высвобождает её энергию, что приводит к образованию анионных вакансий; анионные вакансии локализуются вблизи дефектов, образованных при воздействии ионизирующего излучения, что приводит к образованию новых центров окраски.

При создании каналов проводимости: полярные молекулы жидкости, попадая в область взаимодействия электрического поля кристаллитов, начинают притягиваться к их поверхности; при достаточном приближении к поверхности кристаллита, молекулы жидкости начинают ориентироваться по электрическому полю ближайших атомов; взаимодействие поверхности кристаллита и полярных молекул жидкости приводит к образованию двойного электрического слоя; ближайший к поверхности кристаллита слой полярных молекул,

образует устойчивую структуру, представляющую собой внутренний слой Геймгольца в строении ДЭС; внутренний слой Геймгольца имеет наибольшее значение разности потенциалов, что приводит к созданию структурной электрической единицы из кристаллита и внутреннего слоя Геймгольца на его поверхности.

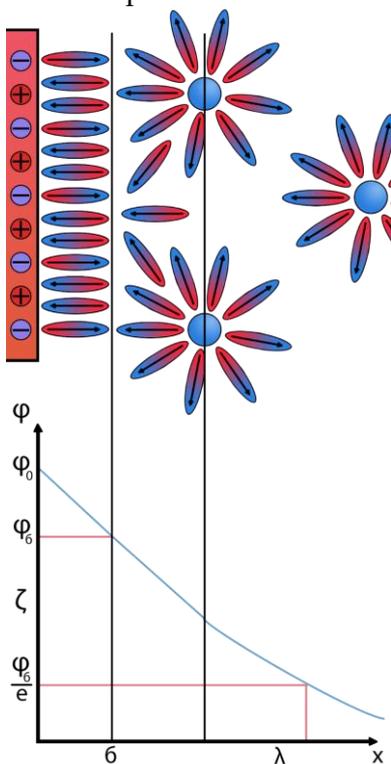


Рис. 7. Структура двойного электрического слоя

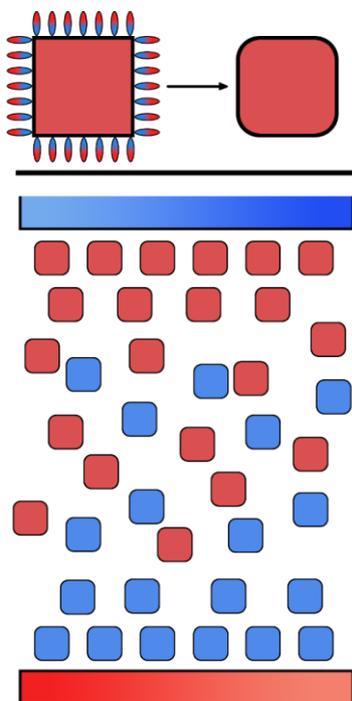


Рис. 7. Процесс образования энергии

При замыкании электрической цепи с конденсатором, наполненным дисперсной средой на основе кристалла, происходит перераспределение зарядовых единиц в объеме конденсатора таким образом, что зарядовые единицы одного знака скапливаются у обкладки конденсатора противоположного знака. Это напоминает собой механизм работы обычного конденсатора на

двойном электрическом слое, однако в качестве ионов у обкладок конденсатора, выступают электрические единицы кристаллитов с двойным электрическим слоем у своей поверхности.

### **Заключение**

В монокристалле механическое разрушение кристаллической решетки приводит к разрыву химических связей и созданию развитой поверхности, в результате чего происходит поляризация кристаллитов дисперсной среды и образование избыточной энергии за счёт некомпенсированных химических связей. Часть энергии химических связей идёт на создание новых точечных дефектов структуры в кристаллитах. При соответствующем создании каналов проводимости, путём увлажнения дисперсной среды, формируется источник электрической энергии. Особенностью фторида лития является то, что он практически не растворим в водной среде, поэтому не представляет угрозы для окружающей среды и даёт возможность многократного повторного использования такого материала. Отличием фторида натрия является более сильное химическое взаимодействие материала с водной средой. За счёт этого происходит более эффективное взаимодействие дисперсной среды кристаллитов фторида натрия с полярными молекулами воды.

Исследование спектров ТСТ показало, что в облученных образцах образуются высокотемпературные электронные ловушки в области 150–200 °С. Для образцов с дозой  $1,4 * 10^7$  рентген эти ловушки находятся в более высокой области температур. Образцы с дозой облучения  $10^8$  рентген показывают более слабые результаты, как по величине, запасенной ЭДС, так и по глубине нахождения электронных ловушек.

Наблюдение спектров люминесценции показало, что в дисперсной среде значительно возрастает интенсивность  $F_3^+$  полосы люминесценции, относительно интенсивности люминесценции данной полосы в монокристаллах. Однако интенсивность полосы  $F_2$  центров почти не изменяется.

При рассмотрении дисперсных сред, на основе облученных кристаллов фторида натрия, можно наблюдать подобный эффект.

Полученные нами результаты позволяют сделать следующие выводы:

При облучении кристалла ионизирующим излучением величина запасенного заряда в дисперсной среде увеличиваются до определённого уровня. После прохождения этого порога облучения, значение запасенной энергии снижается.

Полученный результат показывает, что «порог эффективного облучения» для кристаллов фторида лития пролегает в области от  $1,4 * 10^7$  рентген до  $10^8$  рентген. Существование «пороговой дозы облучения» обусловлено значительной деформацией структуры исходного кристалла. В условиях предельных доз образуются коллоидальные включения, которые приводят к снижению концентрации заряженных дефектов, дающих вклад в перенос энергии.

Механизм генерации заряда на поверхности кристаллитов включает взаимодействие дипольных молекул водной пленки с атомами и дефектами решетки кристаллита.

Согласно имеющимся данным, часть механической энергии, подведенной к твердому телу во время механоактивации, реализуется в виде новой развитой поверхности, а также новых точечных дефектов.

Аномальный рост концентрации  $F_3^+$  центров в образцах, подвергнутых диспергированию, вероятно является результатом взаимодействия дефектов, имеющихся в кристалле после гамма – облучения с дефектами, созданными при механической активации.

Рост  $F_3^+$  не может быть получен в результате взаимодействия  $F_2$  центров с анионными вакансиями, поскольку интенсивность полосы  $F_2$  практически не изменяется. Наиболее вероятной причиной повышения концентрации может быть взаимодействие подвижных анионных вакансий с  $F$  – центрами.

Возрастание эффективности положительно заряженных центров на поверхности твердой фазы влечет за собой формирование отрицательного заряда в жидкой фазе для сохранения электронейтральности. Это, в целом, повышает величину заряда ДЭС среды.

Множественность границ раздела в гетерогенной среде, приводит к значительному суммарному эффекту межфазных взаимодействий. Это и является определяющим в процессе генерации электрического поля.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. N. T. Maksimova, S. Yu. Terenin, A. V. Mitova and L. I. Ruzhnikov The formation mechanism of electret properties in dispersed media based on LiF crystals // AIP Conference Proceedings 2392, 040005 (2021); [https:// doi.org/10.1063/5.0063216](https://doi.org/10.1063/5.0063216)
2. Электретные свойства дисперсных сред на основе кристаллов LiF с центрами окраски. / Н.Т. Максимова, С.Ю. Теренин, А.В. Митова и др. // XVI Междунар. молодеж. конф. по люминесценции и лазерной физике, посвящ. 100-лет. Иркут. гос. ун-та. – Иркутск, 2018. С. 149–150.
3. Теренин С.Ю. Электреты на основе диспергированных кристаллов LiF / С.Ю. Теренин, Н.Т. Максимова. // Вестн. Иркут. ун-та. – Иркутск : Изд-во ИГУ, 2018. – Вып. 21. – С. 257–258.
4. The Electret Properties of Disperse Media Based on LiF Crystals with Color Centers / N. T. Maksimova, S.Yu. Terenin, A.V.Mitova, I.L,Uraikov and L.I. Ruzhnikov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2069. – P. 040005-1–040005.
5. Теренин С.Ю. Роль радиационных дефектов в процессах запасания энергии в диспергированных средах на основе кристаллов фторида лития / С.Ю. Теренин, Н.Т. Максимова // Вестн. Иркут. ун-та. – 2019. – № 22. –С. 216–217.
6. Харламов В.Ф. Возникновение электрического поля в мелкодисперсных диэлектриках при их взаимодействии с водородом / В.Ф. Харламов, В.О. Сергеев, А.А. Соколов // Химическая физика. – 2016. – Т. 35, № 6. – С. 71–77.
7. Харламов В.Ф. Электронные явления в полупроводниковых наноструктурированных материалах, насыщенных водородом / В.Ф. Харламов, В.О. Сергеев : дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Орел, 2014. – 118 с.
8. Пат. 172569 Рос. Федерация. Источник электродвижущей силы / Н.Т. Максимова, Л.И. Ружников, А.А. Иноземцева. ; патентообладатель Иркутский государственный университет. – № 2016152760 ; заявл. 30.12.2016 ; опубл. 13.07.2017. Бюл. № 20. – 7 с.
9. Биленко Л.Ф. Механическая активация при диспергировании твердых материалов. Сущность механической активации материалов и области ее использования. URL: [http://chemanalytica.com/book/novyyu\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/09\\_protsey\\_i\\_apparaty\\_khimicheskikh\\_tekhnologiy\\_chast\\_I/5252](http://chemanalytica.com/book/novyyu_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/09_protsey_i_apparaty_khimicheskikh_tekhnologiy_chast_I/5252) 25.04.2016. (дата обращения: 21.05.2020).
10. Прикластерные радиационные дефекты в нанокристаллах, полученных в результате механической фрагментации / А. П. Войтович, В. С. Калинов, А. Н. Новиков и др. // Перспективные материалы и технологии : сб. тр. Междунар. симпозиума. – Брест, 2019.

### BIBLIOGRAPHIC LIST

1. N. T. Maksimova, S. Yu. Terenin, A. V. Mitova and L. I. Ruzhnikov The formation mechanism of electret properties in dispersed media based on LiF crystals // AIP Conference Proceedings 2392, 040005 (2021); [https:// doi.org/10.1063/5.0063216](https://doi.org/10.1063/5.0063216)
2. Electret properties of dispersed media based on LiF crystals with color centers. / N.T. Maksimova, S.Yu. Terenin, A.V. Mitova et al. // XVI International. youth. conf. on luminescence and laser physics, dedicated. 100 years old. Irkut. State University. – Irkutsk, 2018. pp. 149-150.
3. Terenin S.Yu. Electrettes based on dispersed LiF crystals / S.Yu. Terenin, N.T. Maksimova. // Vestn. Irkut. un-ta. – Irkutsk : Publishing House of IGU, 2018. – Issue 21. – pp. 257-258.

4. The Electret Properties of Disperse Media Based on LiF Crystals with Color Centers / N. T. Maksimova, S.Yu. Terenin, A.V. Mitova, I.L. Urakov and L.I. Ruzhnikov // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2069. – P. 040005-1-040005.

5. Terenin S.Yu. The role of radiation defects in the processes of energy storage in dispersed media based on lithium fluoride crystals / S.Yu. Terenin, N.T. Maksimova // Vestn. Irkut. un-ta. – 2019. – No. 22. – pp. 216-217.

6. Kharlamov V.F. The occurrence of an electric field in finely dispersed dielectrics during their interaction with hydrogen / V.F. Kharlamov, V.O. Sergeev, A.A. Sokolov // Chemical Physics. – 2016. – Vol. 35, No. 6. – pp. 71-77.

7. Kharlamov V.F. Electronic phenomena in semiconductor nanostructured materials saturated with hydrogen / V.F. Kharlamov, V.O. Sergeev : dis. ... candidate of Physical and mathematical Sciences. – Eagle, 2014. – 118 p.

8. Pat. 172569 Grew. Federation. Source of electromotive force / N.T. Maksimova, L.I. Ruzhnikov, A.A. Inozemtseva. ; patent holder Irkutsk State University. – No. 2016152760 ; application 30.12.2016 ; publ. 13.07.2017. Byul. No. 20. – 7 p.

9. Bilenko L.F. Mechanical activation during dispersion of solid materials. The essence of mechanical activation of materials and the scope of its use. URL: [http://chemanalytica.com/book/novyy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/09\\_protsey\\_i\\_apparaty\\_khimicheskikh\\_tekhnologiy\\_chast\\_I/5252](http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/09_protsey_i_apparaty_khimicheskikh_tekhnologiy_chast_I/5252) 04/25/2016. (accessed: 05/21/2020).

10. Pre-cluster radiation defects in nanocrystals obtained as a result of mechanical fragmentation / A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, A. N. Novikov et al. // Promising materials and technologies : collection of tr. International. the symposium. – Brest, 2019.

### **Информация об авторах**

*Теренин Сергей Юрьевич* – инженер отдела организации научной работы УНИР, Иркутский государственный университет путей сообщения, г. Иркутск, e-mail: [sterenin@list.ru](mailto:sterenin@list.ru)

*Максимова Наталья Тимофеевна* – к.ф.-м.н. доцент кафедры «Общей и экспериментальной физики», Иркутский государственный университет, г. Иркутск, e-mail: [natmax\\_2001@mail.ru](mailto:natmax_2001@mail.ru)

### **Information about the authors**

*Terenin Sergey Yuryevich* – Engineer, Department of Scientific Work Organization, Irkutsk State Transport University, Irkutsk, e-mail: [sterenin@list.ru](mailto:sterenin@list.ru)

*Maksimova Natalia Timofeevna* – Candidate of Phys&Math Sciences, Associate Professor, Department of General and Experimental Physics, Irkutsk State University, Irkutsk, e-mail: [natmax\\_2001@mail.ru](mailto:natmax_2001@mail.ru)