

03;11;12

## Неэкспоненциальная релаксация тока на поверхности твердого тела

© В.И. Баткин, О.Я. Савченко

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск  
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск  
E-mail: Batkin@solid.nsc.ru

Поступило в Редакцию 18 ноября 2002 г.

В окончательной редакции 10 января 2003 г.

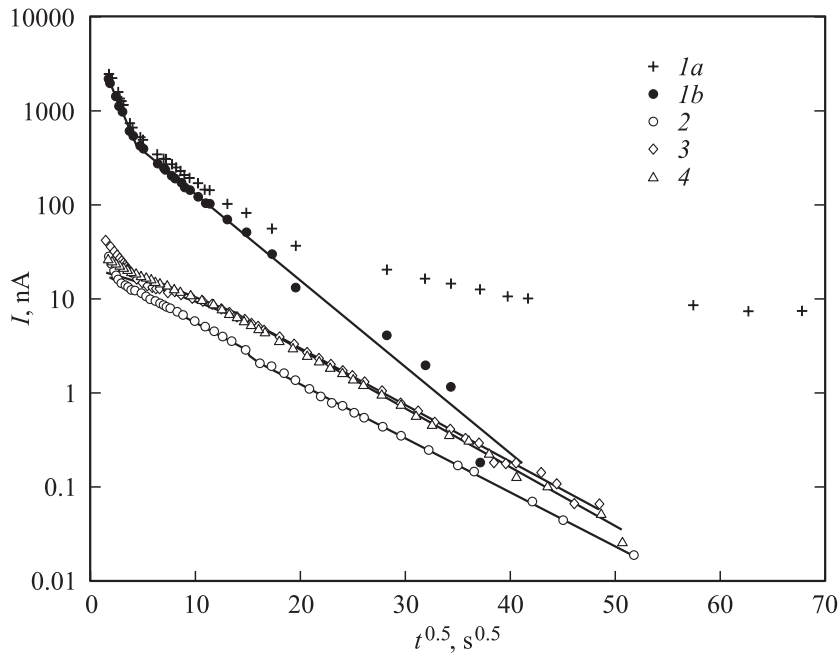
Приведены данные по релаксации тока ионной эмиссии, тока десорбции заряда с поверхности диэлектрика и тока, вызванного поляризацией электродов в различных электролитах. Показано, что во всех случаях действует один неэкспоненциальный закон релаксации  $I(t) \sim \exp(-\alpha\sqrt{t})$ . Высказывается предположение об общем механизме явлений.

Многие релаксационные процессы в конденсированных средах происходят по неэкспоненциальному закону  $\sim \exp(-\alpha t^p)$ . Первым такую релаксацию наблюдал Кольрауш [1] 150 лет назад. Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований, вопрос о причинах, приводящих к временной зависимости  $\sim \exp(-\alpha t^p)$ , не решен однозначно. В настоящей статье показывается, что три круга поверхностных явлений: ионная эмиссия, токи утечки по поверхности диэлектрика и поляризация электродов при слаботочном электролизе, — также характеризуются неэкспоненциальным законом релаксации.

Ранее авторы исследовали ионную эмиссию [2] с нагретых металлических проволок и нашли, что ионный ток испытывает закономерную, но не экспоненциальную релаксацию. От величин, превосходящих  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , он падает по закону

$$I = A \exp(-\alpha\sqrt{t}) + B/\sqrt{t}. \quad (1)$$

Особенно чисто, без затеняющих нерегулярных выбросов тока, эта закономерность проявляется, если эмиттер отжечь в вакууме и активировать дистиллированной водой. Содержащаяся в формуле (1) экспонента с дробной степенью  $t$  является частным случаем широко используемой в физике некристаллических материалов функции



**Рис. 1.** Ток эмиссии  $K^+$  с никромовой проволоки (точки  $1a$ , значения увеличены в 10 раз) и ток через сопротивление  $50\text{ M}\Omega$  между находящимися в электролите электродами из Au и Si после поляризации электродов. Электролитом служит диметилсульфоксид (точки 2),  $0.5\text{ mol/l}$  водный раствор NaCl (3) и этанол (4). Точки  $1b$  получаются из точек  $1a$  вычитанием  $10b\sqrt{t}$  (формула 1). Отрезки линий  $\sim \exp(-\alpha\sqrt{t})$ .

Кольрауша [1,3]  $\sim \exp(-at^p)$ . Ионная эмиссия оказалась сложным явлением, и для его понимания желательно было найти аналог среди более контролируемых процессов на поверхности. Такие явления обнаружались при слаботочном электролизе и из наблюдений токов утечек по поверхности диэлектрика. Опыты по электролизу состояли в следующем. Два находящиеся в электролите электрода были соединены внешней цепью из сопротивления  $R = 50\text{ M}\Omega$ , источника ЭДС и измерителя тока. Особенностью схемы была большая величина  $R$ . ЭДС  $200\text{ V}$  действовала в цепи в течение  $3\text{ s}$ , после чего наблюдался ток разряда. Осциллограммы этого тока приведены на рис. 1. Электролитом

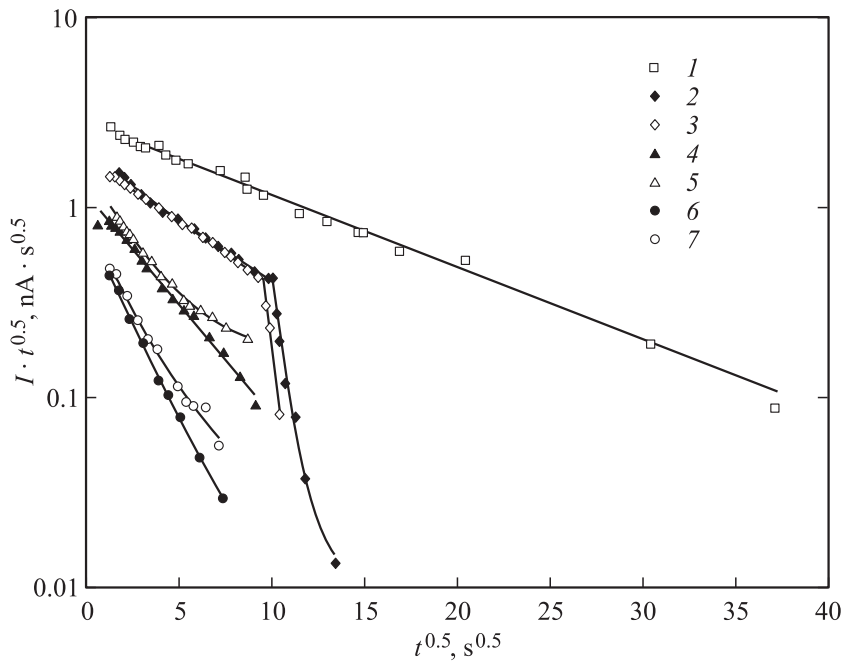
служил диметилсульфоксид (точки 2), 0.5 mol/l водный раствор NaCl (3) и этанол (4). Анод — золото, катод — допированный кремний  $n$  типа. Для сравнения точками  $Ia$  и  $Ib$  отображена кинетика другого явления, ионной эмиссии. Точки  $I$  — ток эмиссии  $K^+$  с нагретой нихромовой проволоки, а  $Ib$  — тот же ток после вычитания  $b/\sqrt{t}$  ( $I$ ). График выполнен так, что функция  $A \exp(-\alpha\sqrt{t})$  выглядит на нем прямой линией. Аппроксимация данных  $I(t)$  отрезками таких прямых допускает, что в определенный момент  $A$  и  $\alpha$  скачком меняются. Переход настолько резкий, что его невозможно исключить используя формулу Кольрауша с  $p \approx 0.5$ . Параметры разных участков аппроксимации  $I(t)$  различно зависят от условий эксперимента. Выбранная амплитуда ЭДС находится в области насыщения зависимости эффекта от амплитуды. Эта область начинается с  $\approx 20$  V, когда заряд, проходящий в цепи за время импульса, близок к заряду наблюдаемого остаточного тока и порядка заряда монослойного покрытия электродов. В обсуждаемых здесь экспериментах площадь электрода из Au была значительно меньше площади электрода из Si. Замена большего электрода металлическим не меняла зависимости  $I(t)$ . Материал меньшего электрода влиял на эту зависимость существенно.

Опыты по релаксации тока с поверхности диэлектрика отличались от опытов по электролизу тем, что средой, связывающей электроды, вместо электролита служила поверхность диэлектрика. Два кольцевых электрода надевались на стержень из различных диэлектриков: керамика, фторопласт или стекло. На время  $t_a$  к электродам подключался источник напряжения 290 V, создававший ток утечки по поверхности стержня. Затем электроды соединялись проводником, и при отсутствии напряжения наблюдался медленно затухающий ток через проводник.

На рис. 2 приведены данные такого тока со стеклянного стержня. Значения тока умножены на  $\sqrt{t}$ . В результате точки на графике образуют прямые линии. Это значит, что зависимость  $I(t)$  хорошо аппроксимируется функцией

$$I(t) \sim \exp(-\alpha\sqrt{t})/\sqrt{t}, \quad (2)$$

представляющей собой производную функции  $I(t) \sim \exp(-\alpha\sqrt{t})$ . Стекло находилось на воздухе (точки 2, 4, 6) и в среде сквалана ( $C_{30}H_{62}$ , точки 1, 3, 5, 7). Линии изображают функции  $I = A \exp(-\alpha\sqrt{t}) + B$ . Стекло 3С-5; расстояние между электродами 2.5 mm. Вид аппроксимирующей функции (2) позволяет предположить, что в изолированных



**Рис. 2.** Ток десорбции заряда с поверхности стекла на воздухе (2, 4, 6) и в среде сквалана (1, 3, 5, 7).  $I$  — ток,  $t$  — время, отсчитываемое от момента выключения ЭДС. Изображены произведения  $I\sqrt{t}$ . Время действия ЭДС для точек 1–7 соответственно: 206, 29, 25.5, 7, 7.1, 2.6 и 2.8 с. Отрезки линий изображают функции  $A \exp(-\alpha\sqrt{t}) + B$ .

участках, возможно, вблизи электродов, происходит то же явление, что при электролизе, но емкостная связь между участками приводит к  $I = C \frac{dU}{dt}$ . Здесь  $C$  — емкость,  $U$  — напряжение поляризации участков. При  $U = 1$  В и большом  $t_a$  емкость должна достигать 64 нФ. Это многократно превышает ее геометрические оценки и свидетельствует о высокой поляризации поверхности диэлектрика. Замена воздушной среды скваланом мало изменила зависимость  $I(t)$ , хотя должна была существенно повлиять на слой адсорбата на поверхности. В случае, когда стеклянный стержень был удален и электроды были подвешены независимо, ток между ними в сквалане, равно как и в других высушен-

ных углеводородах, не наблюдался. Опыты с другими диэлектриками дали результаты, подобные описанным.

Релаксация тока ионной эмиссии, тока десорбции заряда с поверхности диэлектрика и тока разряда поляризованных в электролите электродов описывается близкими по форме функциями времени. Подобными являются не только аналитические зависимости, но и происходящие в определенные моменты скачки их параметров. Из того, что обсуждается в статье, наиболее изучен электролиз. Электрохимические процессы успешно рассчитываются, и результаты расчетов используются в аналитической химии [4,5], но вопрос о специфическом законе релаксации слабого тока  $\sim \exp(-\alpha\sqrt{t})$  не обсуждается. Ближе к нашим наблюдениям находятся явления поляризации диэлектрика. В этой сфере давно известна неэкспоненциальная, недебаевская релаксация поляризации конденсированных сред [6], правда, происходит она в низкомолекулярных средах на много порядков быстрее того, что мы наблюдаем. Особенность наших опытов состоит в малых действующих токах. Если от разрядных токов  $I \approx 1 \text{ nA}$  перейти к  $I \approx 1 \text{ mA}$ , уменьшив разрядное сопротивление  $R$ , то аномальная временная зависимость  $I(t) = I_0 \exp(-\sqrt{t/RC})$  становится нормальной  $\approx I_0 \exp(-t/RC)$ . Здесь  $C$  — эффективная емкость. Малые токи при большой плотности носителей заряда на поверхности приводят, вероятно, к ограничению транспорта ионов, когда их движение носит кооперативный характер. В таких условиях происходит диффузия в стеклюющихся материалах. Описываемая функцией Кольрауша  $\sim \exp(-\alpha t^p)$  релаксация в стеклах [3] похожа на наши наблюдения. Опыты с электролизом дают два контролируемых параметра: ток и падение потенциала вблизи электродов. Это позволяет, меняя действующее электрическое поле, переходить из состояния, когда ионы перемещаются независимо, в состояние, когда их движения связаны. Подобный переход из эргодического состояния в неэргодическое происходит в стеклюющихся материалах с понижением температуры. По-видимому, эмиссия примесных ионов и токи утечки по поверхности диэлектрика в слабом электрическом поле имеют в основе тот же механизм транспорта носителей заряда, что и слаботочный электролиз. Сделанные нами наблюдения позволяют с новой точки зрения взглянуть на фундаментальную проблему кинетики процессов в конденсированных средах и, возможно, увидеть новые пути к пониманию этих процессов.

Работа выполнена при поддержке грантом № 01–02–17535 Российского фонда фундаментальных исследований.

## Список литературы

- [1] *Kohlrausch R.* // Prog. Ann. Phys. 1954. V. 91. P. 179.
- [2] *Баткин В.И., Савченко О.Я.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 5. С. 91–94.
- [3] *Disoder Effects on Relaxation Processes* /R. Richert, A. Blumen, eds. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 1994. 754 p.
- [4] *Салем Р.Р.* Теоретическая электрохимия. М.: Вуз. книга, 2001.
- [5] *Damaskin B.B., Safonov V.A.* // Electrochimica Acta. 1997. V. 42. P. 737–746.
- [6] *Jouscher A.K.* Dielectric relaxation in solids Chelsea. London, 1983.