

05;11;12

Перколяционное шунтирование электризованной поверхности

© Ю.И. Кузьмин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 9 июля 1999 г.

Приведены результаты исследований поверхностной релаксации заряда электретов. Установлена перколяционная природа переноса заряда при воздействии на электрет повышенной влажности. Изучены особенности адсорбции и роста зародышей электропроводящей фазы при формировании перколяционного кластера на электризованной поверхности. Найдено значение критического индекса радиуса корелляции перколяционного кластера, хорошо согласующееся с известными теоретическими оценками.

В настоящей работе рассматривается поверхностная релаксация заряда электретов под воздействием влажности окружающей атмосферы. Основное внимание уделяется адсорбции и зародышеобразованию электропроводящей фазы в ходе перколяционного переноса заряда по электризованной поверхности. Анализ осуществляется в рамках перколяционной модели релаксации заряда электретов [1], основанной на совместном применении теории протекания [2–4] и модели Колмогорова [5] для кинетики двумерного зародышеобразования. Именно процессы поверхностной релаксации заряда определяют стабильность электретов в различных устройствах при реальных условиях эксплуатации, тогда как перенос заряда через объем диэлектрика проявляется, главным образом, при исследовании физических свойств электретных материалов с помощью различных методик термостимулированного разряда.

Адсорбция воды приводит к появлению проводящих каналов на электризованной поверхности, которые существенно меняют ее электрические свойства. Поскольку вода является значительно лучшим электрическим проводником, чем материал самого электрета, эти каналы шунтируют поверхность образца, что приводит к сильной локальной неоднородности поверхностной электропроводности. Когда доля поверхности, покрытой адсорбатом, достигает порога протекания, проводящие каналы образуют бесконечный перколяционный кластер, по которому

стекает избыточный заряд. Этот кластер шунтирует поверхность образца, поэтому все части электризованной поверхности, принадлежащие перколяционному кластеру, перестают вносить свой вклад в поверхностный потенциал электрета U . Отсюда следует: $U \propto 1 - P$, где P — плотность перколяционного кластера, равная вероятности того, что случайно расположенная точка поверхности принадлежит бесконечному кластеру. Плотность перколяционного кластера зависит от доли поверхности, занятой адсорбтом θ в момент времени t : $P = P(\theta)$, где $\theta = \theta(t)$. Для нахождения кинетики адсорбции воспользуемся теорией Колмогорова, описывающей рост зародышей новой фазы в стационарном реакционном пространстве произвольной размерности [5]. Предполагается, что выполнены все исходные положения этой теории (неограниченность реакционного пространства, пуассоновский закон зародышеобразования, геометрическое подобие зародышей, единство скорости роста).

В этом случае для любого момента времени после электризации, прошедшей при $t = \tau_0$, кинетика адсорбируемой на поверхности электрета фазы имеет вид

$$\theta(t) = 1 - Q(\tau_0, t) \exp\left(-\int_{\tau_0}^t \alpha(\zeta) S(R_2(\zeta, t)) d\zeta\right), \quad (1)$$

где

$$Q(\tau_0, t) \equiv \exp\left(-\int_0^{\tau_0} \alpha(\zeta) S(R_1(\zeta, \tau_0) + R_2(\tau_0, t)) d\zeta\right). \quad (2)$$

Функционал $R(\zeta, t) \equiv \int_{\zeta}^t v(\eta) d\eta$ определяет радиус, которым к моменту времени t будет обладать зародыш, возникший в момент времени ζ ; $v = v(t)$ — скорость роста зародыша; $S = S(R)$ площадь изолированного зародыша с радиусом R ; $\alpha = \alpha(t)$ темп зародышеобразования, равный среднему числу центров адсорбции, образующихся на единичной площади в единицу времени. Соотношение $R = R(\zeta, t)$ определяет геометрический закон роста зародышей адсорбата. Зародыш, появившийся после электризации, имеет радиус $R = R_2(\zeta, t)$; в обратном случае радиус равен $R = R_1(\zeta, t)$ до электризации и $R = R_1(\zeta, \tau_0) + R_2(\tau_0, t)$ при дальнейшем росте. Функция $Q(\tau_0, t)$, согласно уравнению (2), описывает рост всех зародышей, возникших до электризации, и численно

равна доле поверхности электрета, не занятой такими зародышами к моменту времени t . От момента изготовления материала будущего электрета ($t = 0$) до электризации ($t = \tau_0$) происходит взаимодействие поверхности образца с окружающей средой. После установления термодинамического равновесия доля поверхности, занятой адсорбатов, будет оставаться постоянной при условии, что образец находится в контролируемых стационарных условиях. В этом случае $Q(\tau_0, t)$ может быть заменена на не зависящую от времени функцию $Q(\tau_0)$, равную доле поверхности, оставшейся свободной от адсорбата до момента электризации. При электризации возникает большое количество новых центров зародышеобразования, в результате чего значительно усиливается процесс адсорбации, который активируется собственным электрическим полем самого электрета. Хорошее соответствие с экспериментальными данными по спаду поверхностного потенциала электретов из тефлона достигается при использовании следующего выражения для темпа зародышеобразования: $\alpha(t) = \beta\delta(t - \tau_0) + \alpha_0$, где β — концентрация центров зародышеобразования, появившихся в ходе электризации, $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака, α_0 — постоянный темп спонтанного зародышеобразования, продолжающегося на протяжении всего процесса разрядки электрета. Таким образом учитывается как мгновенное зародышеобразование при электризации, так и постоянное зародышеобразование при последующем хранении (эксплуатации) электрета.

После сдвига отсчета времени на интервал τ_0 , что соответствует электризации при $t = 0$, уравнение (1) может быть упрощено:

$$\theta(t) = 1 - Q(0) \exp\left(-\int_0^t \alpha(\zeta) S(R_2(\zeta, t)) d\zeta\right). \quad (3)$$

По мере заполнения адсорбатов поверхности электрета происходит формирование перколяционного кластера. Наибольшая стабильность заряда электрета обеспечивается до тех пор, пока доля поверхности, занятой адсорбатов, не превышает порога протекания. Как только образуется бесконечный кластер, происходит перколяционный переход и поверхностный потенциал электрета начинает падать. Характерная кривая спада поверхностного потенциала такого типа, где перколяционный переход произошел через 8 суток после электризации, показана на вставке рис. 1. В том случае, когда бесконечный кластер образуется еще до окончания электризации, происходит катастрофическая разрядка

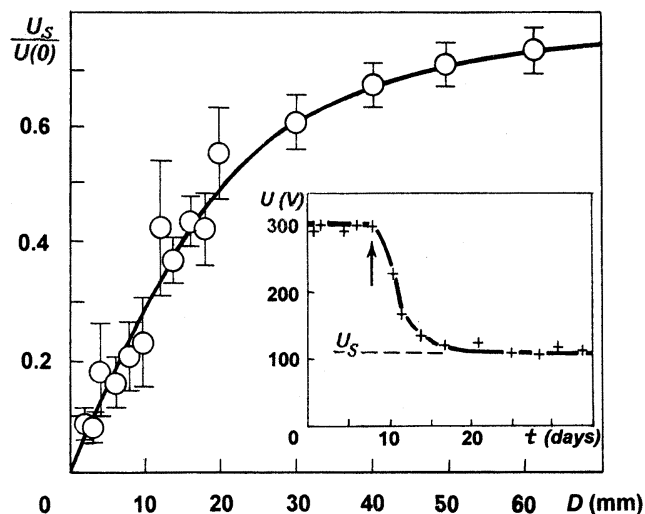


Рис. 1. Предельные значения поверхностного потенциала U_s для электретов различных размеров. Доверительный интервал указан для 95%-вероятности. На вставке приведена характерная кривая спада поверхностного потенциала электрета из тефлона с площадью $D^2 = 10 \times 10 \text{ mm}^2$ при комнатной температуре и относительной влажности 98%. Стрелкой показан перколяционный переход.

электрета (перколяционный пробой). Перколяционные переходы обоих типов наблюдались экспериментально [6,7].

По мере того как электризованная поверхность покрывается сеткой проводящих каналов, процесс разрядки замедляется: после относительно быстрого спада, наблюдаемого вслед за перколяционным переходом, поверхностный потенциал достигает насыщения, мало меняясь относительно некоторого предельного значения U_s (вставка на рис. 1). При этом радиус корреляции перколяционного кластера становится значительно меньше характерного геометрического размера электрета.

Подтверждением перколяционной природы поверхностной релаксации заряда электретов является хорошее согласие между экспериментальным и теоретическим значениями критического индекса радиуса корреляции. В соответствии с концепцией масштабной инвариантности [4,8–10] радиус корреляции является единственным геометрическим

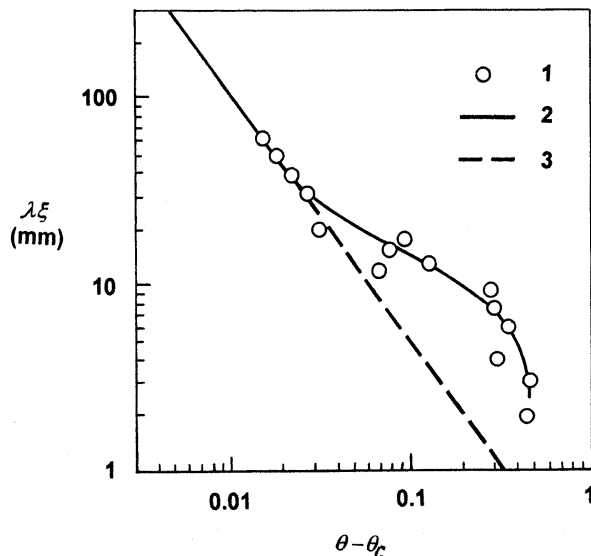


Рис. 2. Оценка критического индекса радиуса корреляции: 1 — экспериментальные данные, 2 — оптимальная аппроксимация, 3 — скейлинг-асимптота.

размером, характеризующим перколяционный кластер вблизи порога протекания. Предположим, что радиус корреляции ξ при насыщении поверхностного потенциала пропорционален характерному размеру электрета D . Это позволяет определить предельное значение поверхностного потенциала как $U_S = U(t) = t_S |\xi \propto D)$, где t_S — время достижения насыщения. Таким образом, радиус корреляции при насыщении поверхностного потенциала равен, с точностью до постоянного множителя λ , размеру электрета: $D = \lambda\xi$. Отсюда следует, что электреты больших размеров должны иметь большие предельные значения поверхностного потенциала. Подтверждающие этот вывод экспериментальные данные для электретов из тефлона, подвергавшихся воздействию 98%-влажности при комнатной температуре в течение трех месяцев, представлены на рис. 1. Тефлон был выбран как один из лучших электретных материалов. Точки для $D = 2 \text{ mm}$ и $D = 3 \text{ mm}$ на рис. 1 были получены усреднением предельного поверхностного

потенциала по девяти идентичным образцам, остальные — по пяти. Начальный поверхностный потенциал был равен $U(0) = 300 \text{ V}$ для всех электретов, тогда как предельные значения при насыщении составляли от 30 V до 210 V в зависимости от размера электрета. Поскольку поверхностный потенциал однозначно определяется плотностью перколяционного кластера, которая, в свою очередь, зависит от доли покрытой адсорбатом поверхности, из экспериментальных данных по предельным поверхностным потенциалам электретов различных размеров можно получить зависимость $\lambda\xi$ от θ . Результат показан на рис. 2. Каждая точка на графике получена преобразованием предельного поверхностного потенциала (рис. 1) в разность между долей поверхности, занятой адсорбатом, и порогом протекания θ_c : ($\theta_c = 0.5$ для двумерной континуальной перколяции).

Радиус корреляции вблизи порога протекания подчиняется следующему скейлинговому закону [8,9]:

$$\xi \propto |\theta - \theta_c|^{-\nu}, \quad 0 < \theta - \theta_c \ll 1, \quad (4)$$

где ν — критический индекс радиуса корреляции для двумерной перколяции. Таким образом, значение этого индекса может быть найдено по наклону скейлинг-асимптоты функции $\{\lambda\xi \nu s(\theta - \theta_c)\}$, отложенной в логарифмическом масштабе. Соответствующее построение показано на рис. 2. Оптимальная аппроксимация позволяет найти наклон асимптоты в области вблизи порога протекания, где справедливо соотношение (4). Значение критического индекса радиуса корреляции, найденное таким путем, составило $\nu = 1.4 \pm 0.1$, что согласуется с известными теоретическими оценками для двумерной перколяции [4,8,11].

Формирование перколяционного кластера вблизи порога протекания тесно связано с процессом роста зародышей адсорбата. В настоящей работе изучена связь между локальной скоростью роста зародышей электропроводящей фазы и интегральной скоростью распространения перепада потенциала, сопровождающего образование проводящих каналов на электризованной поверхности. Этот перепад потенциала распространяется по мере того, как различные точки поверхности становятся электрически связанными в ходе формирования перколяционного кластера. Интегральная скорость распространения перепада потенциала V значительно превышает локальную скорость роста отдельного зародыша v : $V = (2n - 1)v$, где n — число центров зародышеобразования на расстоянии $L(t) = \int_0^t V(\eta) d\eta$, которое перепад потенциала проходит за

время t . Были измерены предельные расстояния $L(\infty)$, на которые распространяется перепад поверхностного потенциала на электризованной поверхности тефлона при повышенной влажности. Данные по адсорбции воды на тефлоне анализировались при помощи уравнений трех основных изотерм адсорбции: Брунауэра–Эммета–Теллера, Лэнгмюра и Генри. Было найдено, что скорость роста зародышей адсорбата хорошо аппроксимируется экспоненциальным законом: $v(t) = v_0 \exp(-t/\tau)$, где τ — время релаксации скорости роста и $v_0 \equiv 1/(2\tau\beta^{1/2})$. Для экспоненциальной релаксации скорости роста предельное расстояние $L(\infty)$, преодолеваемое перепадом потенциала за бесконечно большое время, конечно, тогда как при постоянной скорости роста или при ее гиперболическом затухании это расстояние становится бесконечно большим. Экспоненциальная релаксация скорости роста была также непосредственно подтверждена возможностью линеаризации экспериментальных данных по предельным расстояниям распространения перепада поверхностного потенциала в координатах: $\{\ln(L(\infty) - L(t)) vs t\}$.

Таким образом, в настоящей работе установлена перколяционная природа переноса заряда по электризованной поверхности при адсорбции электропроводящей фазы, стимулированной электрическим полем. Знание кинетики адсорбции и зародышеобразования, сопровождающих формирование перколяционного кластера, позволяет количественно описать поверхностную релаксацию заряда и прогнозировать стабильность электретов в реальных условиях эксплуатации.

Список литературы

- [1] Кузьмин Ю.И., Тауров В.Н. // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 5. С. 964–965.
- [2] Broadbent S.R., Hammersley J.M. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1957. V. 53. N 3. P. 629–641.
- [3] Hammersley J.M., Broadbent S.R. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1957. V. 53. N 3. P. 641–645.
- [4] Stauffer D. // Phys. Reports 1979. V. 54. N 1. P. 2–74.
- [5] Колмогоров А.Н. // Изв. АН СССР, сер. матем. 1937. С. 355–359.
- [6] Kuzmin Yu.I., Pshchelko N.S., Sokolova I.M., Zakrzhevskiy V.I. The percolation behaviour of electret at presence of water condensation. In: Proc. of the 8th Int. Symp. on Electrets, Ed. by J. Lewiner, D. Morisseau, C. Alquié, ESPCI, IEEE. 1994, Paris, France. P. 124–129.

- [7] *Cantaloube B., Dreyfus G., Lewiner J.* // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1979. V. 17. N 1. P. 95–101.
- [8] *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
- [9] *Кестен Х.* Теория просачивания для математиков. М.: Мир, 1986.
- [10] *Sumithra K., Baumgaertner A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. N 5. P. 2727–2731.
- [11] *Kurkijarvi J., Padmore T.C.* // J. Phys. A: Math. Gen. 1975. V. 8. N 5. P. 683–696.