05;13

Перколяционные переходы на электризованной поверхности

© Ю.И. Кузьмин, И.В. Плешаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия E-mail: iourk@yandex.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2019г. В окончательной редакции 13 августа 2019г. Принято к публикации 13 августа 2019г.

Впервые рассматривается перколяционный перенос заряда по электризованной поверхности при адсорбции электропроводящей фазы. Изучено влияние кинетики адсорбции и зародышеобразования на формирование перколяционных кластеров, обеспечивающих сток заряда с последующей нейтрализацией. Установлено определяющее влияние перколяционных переходов на стабильность электростатического заряда, накопленного на диэлектрической поверхности. Показано, что рост темпа спонтанного зародышеобразования и увеличение начального заполнения поверхности электропроводящей фазой приводят к сокращению времени перколяционного перехода.

Ключевые слова: перколяция, порог протекания, адсорбция, электризация.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.22.48651.17979

Вопрос о стабильности электростатического заряда, распределенного по электризованной диэлектрической поверхности, важен в различных технических задачах. В частности, для высоковольтных изоляторов, накопление электростатического заряда на которых способствует поверхностному пробою [1], электронных устройств на основе МОП-транзисторов (МОП металл-оксид-полупроводник), работу которых может нарушить паразитный электростатический заряд [2], электретных датчиков, для которых необходима стабильность заряда [3,4], различных электростатических датчиков и преобразователей [5,6]. Задача нейтрализации электростатического заряда важна при обеспечении безопасности работ с легковоспламеняющимися и взрывоопасными веществами.

В настоящей работе рассматривается перколяционный перенос заряда по электризованной поверхности при адсорбции электропроводящей фазы из окружающей среды. Предполагается, что свободная от адсорбата поверхность является идеальным диэлектриком, поверхностная проводимость которого на несколько порядков ниже, чем у адсорбата. Подобные явления могут происходить под воздействием повышенной влажности, паров различных летучих веществ или при осаждении проводящей пыли.

Будем рассматривать плоскую электризованную диэлектрическую пленку, расположенную на заземленной подложке. Адсорбция электропроводящей фазы приводит к появлению на поверхности проводящих каналов, которые вызывают сильную локальную неоднородность поверхностной электропроводности. Когда доля поверхности, покрытой адсорбатом, достигает порога протекания, проводящие каналы образуют бесконечный перколяционный кластер, по которому избыточный заряд стекает на подложку и нейтрализуется. Перколяционный кластер шунтирует поверхность образца, поэтому

4*

связанные с ним части электризованной поверхности перестают вносить вклад в поверхностный потенциал U. Это позволяет записать $U \propto 1 - P$, где P — плотность перколяционного кластера, равная вероятности того, что случайно расположенная на поверхности точка принадлежит бесконечному кластеру [7,8]. Плотность перколяционного кластера зависит от доли поверхности θ , занятой адсорбатом в момент времени t: $P = P(\theta)$, где $\theta = \theta(t)$ (см. нижнюю вставку на рис. 1). Для



Рис. 1. Спад поверхностного потенциала U и кинетика адсорбции электропроводящей фазы (на верхней вставке) при начальном заполнении поверхности $\theta(0) = 0$ (1), 0.4 (2), 0.5 (3) и 0.7 (4) в отсутствие спонтанного зародышеобразования ($\alpha'_0 = 0$). На нижней вставке — зависимости плотностей $P_0(\theta)$ и $P(\theta)$ перколяционного кластера от доли поверхности, занятой проводящей фазой.

нахождения кинетики адсорбции воспользуемся теорией Колмогорова, описывающей рост зародышей новой фазы в стационарном реакционном пространстве произвольной размерности [9]. Предполагается, что выполнены все исходные положения этой теории (неограниченность реакционного пространства; пуассоновский закон зародышеобразования; геометрическое подобие зародышей, имеющих выпуклую форму; единство скорости роста, что означает одинаковую зависимость от времени скорости роста для всех зародышей).

В этом случае после электризации, произошедшей при $t = \tau_0$, кинетика адсорбции имеет вид

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

где

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

Функционал $R(\xi, t) \equiv \int_{\xi}^{t} v(\eta) d\eta$ определяет радиус, ко-

торым к моменту времени t будет обладать зародыш, возникший в момент времени ξ ; 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 $R = R(\xi, t)$ определяет геометрический закон роста зародышей адсорбата. Зародыш, появившийся после электризации, имеет радиус $R = R_2(\xi, t);$ в обратном случае радиус равен $R = R_1(\xi, t)$ до электризации и $R = R_1(\xi, \tau_0) + R_2(\tau_0, t)$ при дальнейшем росте. Функция $Q(\tau_0, t)$, согласно уравнению (2), характеризует предысторию образца, описывает рост всех зародышей, возникших до электризации, и численно равна доле поверхности, не занятой такими зародышами к моменту времени t. От момента изготовления материала образца (t=0) до электризации $(t=\tau_0)$ происходит взаимодействие поверхности с окружающей средой. После установления термодинамического равновесия доля поверхности, занятой адсорбатом, будет оставаться постоянной. В этом случае функция $Q(\tau_0, t)$ может быть заменена на не зависящую от времени функцию $Q(\tau_0)$, равную доле поверхности, оставшейся свободной от адсорбата до момента электризации. После сдвига отсчета времени на интервал то, что соответствует электризации при t = 0, уравнение кинетики адсорбции (1) может быть упрощено

$$\theta(t) = 1 - Q(0) \exp\left(-\int_{0}^{t} \alpha(\xi) S(R_2(\xi, t)) d\xi\right), \quad (3)$$

где $Q(0) = 1 - \theta(0)$ — доля поверхности, свободная от адсорбата в момент электризации. При электри-

зации возникают новые центры зародышеобразования, что усиливает процесс адсорбции. Чтобы учесть и мгновенное зародышеобразование при электризации, и постоянное зародышеобразование после нее, используем следующее выражение для темпа зародышеобразования:

$$\alpha(t) = \beta \delta(t - \tau_0) + \alpha_0, \qquad (4)$$

где β — концентрация центров зародышеобразования, появившихся в момент электризации, $\delta(t)$ — дельтафункция Дирака, α_0 — постоянный темп спонтанного зародышеобразования, продолжающегося на протяжении всего процесса разрядки.

Характерные кривые спада поверхностного потенциала приведены на рис. 1, на верхней вставке которого показана кинетика адсорбции проводящей фазы при различном начальном заполнении поверхности в отсутствие спонтанного зародышеобразования. При построении графиков использованы следующие безразмерные переменные: $t' \equiv t v_0 \sqrt{\pi \beta}$, $\alpha'_0 \equiv \alpha_0 / (v_0 \beta \sqrt{\pi \beta})$. Поверхностный потенциал нормирован относительно его начального значения. Предполагается, что зародыши проводящей фазы имеют круглую форму и растут с постоянной скоростью $v = v_0 = \text{const.}$ Это упрощение позволяет проследить наиболее важные особенности перколяционных переходов при поверхностной релаксации заряда. В общем случае скорость роста зародышей может зависеть от времени из-за влияния заряда, распределенного по поверхности. Пока заполнение поверхности проводящей фазой остается ниже порога протекания $\theta < \theta_c$, на ней существуют лишь разрозненные конечные проводящие кластеры, заряд поверхности при этом не меняется (плато СА на кривой 1 и СВ на кривой 2). По мере заполнения поверхности проводящей фазой средний размер кластеров возрастает, и при достижении порога протекания $\theta = \theta_c$ происходит перколяционный переход (точки А и В на кривых 1 и 2 соответственно). Образуется бесконечный кластер, похожий на случайную сетку, покрывающую всю поверхность и обеспечивающую сток заряда с его последующей нейтрализацией, вследствие чего поверхностный потенциал начинает падать. В порах бесконечного кластера размещаются конечные кластеры, в процессе адсорбции заполнение поверхности θ растет (верхняя вставка на рис. 1), и плотность перколяционного кластера $P(\theta)$ монотонно увеличивается (нижняя вставка на рис. 1): перколяционный кластер становится все более густым, присоединяя к себе конечные кластеры. Порог протекания $\theta_c = \sup(\theta|P(\theta) = 0)$ равен точной верхней границе тех значений доли поверхности, занятой проводящей фазой, для которых бесконечного кластера не существует [10]. Для двумерной континуальной перколяции порог протекания $\theta_c = 0.5$ [10,11]. При перколяционном переходе плотность бесконечного кластера играет роль параметра порядка [12,13]. Пока заполнение поверхности остается ниже порога протекания, плотность бесконечного кластера равна нулю $P(\theta < \theta_c) = 0$ (нижняя вставка на



Рис. 2. Спад поверхностного потенциала U и кинетика адсорбции электропроводящей фазы (на вставке) при темпе спонтанного зародышеобразования $\alpha'_0 = 0$ (*I*), 1 (*2*) и 10 (*3*) при отсутствии проводящей фазы в начальный момент $\theta(0) = 0$.

рис. 1). Помимо величины Р плотность перколяционного кластера характеризуется также величиной P_0 , равной вероятности того, что случайно расположенная точка поверхности, занятая проводящей фазой, принадлежит бесконечному кластеру (показана на нижней вставке к рис. 1 штриховой линией). Эти величины связаны соотношением $P(\theta) = \theta P_0(\theta)$. Кривые спада поверхностного потенциала в том случае, когда начальное заполнение поверхности ниже порога протекания $\theta(0) < \theta_c$, показаны на рис. 1 (кривая 1 для поверхности, свободной от адсорбата в начальный момент, и кривая 2 для начального заполнения $\theta(0) = 0.4$). Увеличение начального заполнения поверхности сокращает время формирования перколяционного кластера (плато СВ на кривой 2 меньше, чем СА на кривой 1). Если начальное заполнение поверхности точно равно порогу протекания $\theta(0) = \theta_c$, т.е. перколяционный кластер сформировался как раз к концу электризации (точка C на кривой 3), то плато на кривой U = U(t) отсутствует. Если же доля поверхности, свободной от адсорбата в начальный момент времени, превышает порог протекания $\theta(0) > \theta_c$, это означает, что перколяционный кластер уже существовал во время электризации, и происходит катастрофическая разрядка (перколяционный пробой, которому соответствует участок CD на кривой 4). Временные зависимости всех трех типов наблюдались экспериментально при воздействии паров различных растворителей на электризованные пленки 90% изотактического полипропилена [14].

Наличие спонтанного зародышеобразования ускоряет разрядку. Это иллюстрирует рис. 2, на котором показаны кривые спада поверхностного потенциала при различном темпе зародышеобразования для случая поверхности, полностью свободной от проводящей фазы в начальный момент времени, а также соответствующие кривые кинетики адсорбции (вставка на рис. 2). Непрерывное зародышеобразование, продолжающееся в ходе процесса разрядки, может быть вызвано, например, наличием пыли в окружающей среде. Из рис. 2 видно, что продолжительность участка плато от момента начала разрядки t = 0 до точек перколяционного перехода A, В и С для кривых 1, 2 и 3 соответственно убывает по мере роста темпа спонтанного зародышеобразования, что происходит из-за сокращения времени формирования перколяционного кластера. Спад поверхностного потенциала после перколяционного перехода также происходит быстрее с увеличением темпа зародышеобразования. Из вставки к рис. 2 видно, что заполнение поверхности адсорбатом ускоряется при спонтанном зародышеобразовании после электризации.

Доля поверхности, занятой проводящей фазой к моменту электризации, также влияет на время t_c , необходимое для формирования перколяционного кластера (время перколяционного перехода). Оно соответствует моменту, когда заполнение поверхности адсорбатом достигает порога протекания: $\theta(t_c) = \theta_c$. Подставив это условие в уравнение кинетики адсорбции (3), при постоянной скорости роста для темпа зародышеобразования вида (4) получим уравнение для безразмерного времени образования перколяционного кластера $t'_c \equiv t_c v_0 \sqrt{\pi\beta}$: $\theta_c = 1 - (1 - \theta(0)) \exp(-(t'_c)^2(1 + \alpha'_0 t'_c/3))$. На вставке



Рис. 3. Зависимость времени образования перколяционного кластера от темпа спонтанного зародышеобразования при начальном заполнении поверхности электропроводящей фазой $\theta(0) = 0$ (1), 0.2 (2) и 0.4 (3). На вставке приведена зависимость времени перколяционного перехода от начального заполнения поверхности в отсутствие спонтанного зародышеобразования ($\alpha'_0 = 0$).

к рис. З показано, как время формирования перколяционного кластера зависит от начального заполнения поверхности в отсутствие спонтанного зародышеобразования. В случаях, когда доля поверхности, занятой проводящей фазой к моменту электризации, превосходит порог протекания, перколяционный кластер уже существует в начальный момент разрядки, поэтому $t_c' = 0$ для всех $\theta(0) > \theta_c$, и кривые спада потенциала имеют вид кривых 3 или 4 на рис. 1. Если же $\theta(0) < \theta_c$, то на зависимостях U = U(t) имеется характерное плато (кривые 1 и 2 на рис. 1), протяженность которого возрастает с уменьшением начального заполнения поверхности. На рис. З показано, как зародышеобразование, происходящее после электризации, влияет на время перколяционного перехода: с ростом темпа спонтанного зародышеобразования перколяционный кластер образуется за меньшее время, причем его формирование ускоряется с увеличением начального заполнения поверхности.

Перколяционный подход позволяет описать перенос заряда при сильной дисперсии локальной электропроводности. Именно такая ситуация реализуется при образовании сетки случайных проводящих каналов в ходе адсорбции электропроводящей фазы на изолирующей поверхности. Для дальнейшего изучения в первую очередь представляет интерес топология перколяционных кластеров, сформированных на электризованной поверхности. Измерения критического индекса радиуса корреляции перколяционного кластера и его сравнение с известными теоретическими оценками [10,15] позволили бы экспериментально подтвердить применимость перколяционной модели.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Kao K.C.* Dielectric phenomena in solids. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004. 579 p.
- [2] Vinson J.E., Liou J.J. // Proc. IEEE. 1998. V. 86. N 2. P. 399– 418.
- [3] Electrets / Ed. G.M. Sessler. Berlin-Heidelberg: Springer, 1987. 457 p.
- [4] Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets in engineering: fundamentals and applications. N.Y.: Springer, 2000. 281 p.
- [5] Medley A.P., Billson D.R., Hutchins D.A., Davis L.A.J. // J. Acoust. Soc. Am. 2006. V. 120. N 5. P. 2658–2667.
- [6] Di Paolo Emilio M. Microelectronic circuit design for energy harvesting systems. Berlin–Heidelberg: Springer, 2017. 169 p.
- [7] Broadbent S.R., Hammersley J.M. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1957. V. 53. N 3. P. 629–641.
- [8] Hammersley J.M., Broadbent S.R. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1957. V. 53. N 3. P. 641–645.
- [9] *Колмогоров А.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. № 3. С. 355–359.
- [10] Stauffer D. // Phys. Rep. 1979. V. 54. N 1. P. 2-74.

- [11] Feng X., Deng Y., Blöte H.W.J. // Phys. Rev. E. 2008. V. 78.
 N 3. P. 031136 (1-6).
- [12] Lee D., Kahng B., Cho Y.S., Goh K.-I., Lee D.-S. // J. Korean Phys. Soc. 2018. V. 73. N 2. P. 152–164.
- [13] Sabery A.A. // Phys. Rep. 2015. V. 579. N 24. P. 1-32.
- [14] Cantaloube B., Dreyfus G., Lewiner J. // J. Polym. Sci. B.
 1979. V. 17. N 1. P. 95–101.
- [15] Kurkijarvi J., Padmore T.C. // J. Phys. A. 1975. V. 8. N 5. P. 683–696.