

05

Перколяционный транспорт заряда по электризованной поверхности политетрафторэтилена

© Ю.И. Кузьмин

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

Поступило в Редакцию 10 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 8 декабря 2022 г.

Принято к публикации 9 декабря 2022 г.

Изучен транспорт заряда по поверхности электризованных пленок политетрафторэтилена при адсорбции электропроводящей фазы. Обнаружено затухание скорости перемещения перепада потенциала по поверхности пленки, ограничивающее область его распространения. Сделана оценка критического показателя корреляционной длины перколяционного кластера, образующегося на электризованной поверхности политетрафторэтилена при повышенной влажности. Экспериментально установлено, что разряд электризованной поверхности обусловлен перколяционными процессами.

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

DOI: 10.21883/PJTF.2023.04.54517.19422

В работе [1] предложена модель перколяционного шунтирования электризованной поверхности, представляющего собой новый вид поверхностного разряда. При этом в отличие от обычного электрического разряда [2] шунтируется не межэлектродный промежуток, а часть поверхности, которая теряет заряд, приобретенный в ходе электризации. В настоящей работе впервые экспериментально установлена перколяционная природа поверхностного разряда электризованных пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ). Получены новые результаты по динамике перколяционного шунтирования, которые позволяют как замедлить разрядку поверхности, что необходимо для стабильной работы электростатических датчиков [3–6], так и ускорить удаление паразитных зарядов, что актуально для защиты электроники от электростатических разрядов и увеличения электрической прочности изоляции [2].

Перколяционный подход основан на применении теории протекания [7] для описания электропроводности поверхности, частично заполненной проводящей фазой, которая осаждается из окружающей атмосферы, например, при повышенной влажности. Благодаря способности к диссоциации на ионы H_3O^+ и OH^- вода хорошо проводит электрический ток. При воздействии среды с высокой проводимостью на электризованную поверхность происходит адсорбция, стимулированная электрическим полем. Возникают каналы поверхностной электропроводности, которые шунтируют электризованную поверхность. При малых концентрациях адсорбата эти каналы образуют изолированные кластеры. При увеличении доли поверхности, занятой проводящей фазой, происходит перколяционный переход, при котором каналы поверхностной электропроводности объединяются в бесконечный перколяционный кластер, обеспечивающий сток заряда на заземленный электрод.

Доля поверхности, занятой проводящим адсорбатом [1], возрастает со временем

$$\theta(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t \alpha(\xi) S(R(\xi, t)) d\xi\right), \quad (1)$$

где $R(\xi, t) \equiv \int_{\xi}^t v(\eta) d\eta$ — радиус, который к моменту времени t имеет зародыш адсорбата, возникший в момент времени ξ ; $v = v(t)$ — скорость роста зародыша; $S = S(R)$ — площадь зародыша радиуса R ; $\alpha = \alpha(t)$ — темп зародышеобразования.

Вклад в поверхностный потенциал U дает лишь часть поверхности, не занятая проводящим перколяционным кластером, поскольку она гальванически не связана с заземленным электродом. В этом случае $u = 1 - P(\theta)$, где $u \equiv U/U(0)$ — безразмерный поверхностный потенциал, P — плотность бесконечного кластера. Зависимость потенциала электризованной поверхности от времени определяется кинетикой адсорбции (1). Центрами зародышеобразования в первую очередь являются заряженные частицы, осевшие на поверхность во время электризации, а также различные структурные дефекты. Используем следующий закон для темпа зародышеобразования: $\alpha(t) = \beta \delta(t)$, где β — концентрация центров адсорбции к моменту окончания электризации, $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака.

При постоянной скорости роста проводящей фазы $v = v_0 = \text{const}$ с течением времени вся поверхность должна стать проводящей и полностью разрядиться, как это показано на вставке *a* к рис. 1 (кривая *1*). Такая ситуация не является типичной: обычно после начального спада потенциал достигает предельного значения U_r и длительное время не меняется. Такой участок

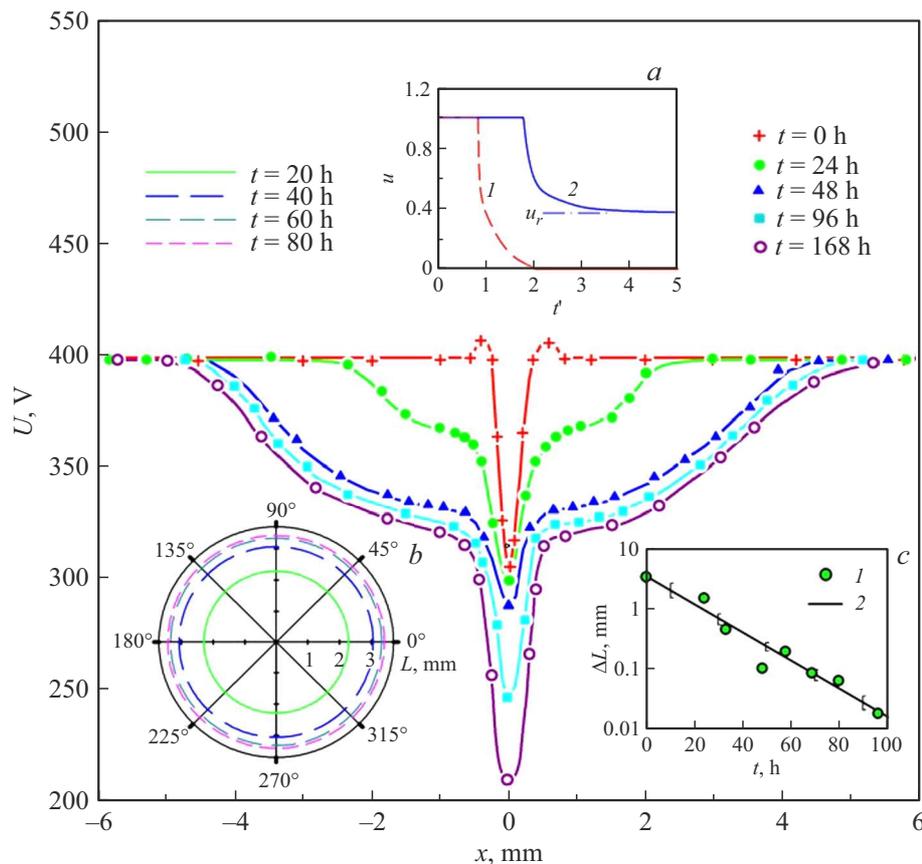


Рис. 1. Распространение перепада потенциала по электризованной поверхности ПТФЭ. Точка стока заряда расположена в центре образца ($x = 0$). Показана эволюция профиля поверхностного потенциала в двух противоположных направлениях. На вставке *a* — спад потенциала для постоянной (1) и экспоненциально затухающей (2) скорости роста проводящей фазы при $\tau' = 1$. Кривые на вставке *a* построены для безразмерных переменных: $u \equiv U/U(0)$, $u_r \equiv U_r/U(0)$, $t' \equiv tv_0\sqrt{\pi\beta}$, $\tau' \equiv \tau v_0\sqrt{\pi\beta}$. Точки изломов на кривых спада потенциала $u = u(t')$ соответствуют перколяционным переходам при $t' = 0.832$ (1) и 1.787 (2). На вставке *b* — радиальное продвижение фронта перепада потенциала через промежутки времени в 20 h. На вставке *c* — девиация $\Delta L = L_\infty - L$ предельной дистанции, пройденной фронтом перепада потенциала: 1 — эксперимент, 2 — результат регрессионного анализа при 5% уровне значимости. Приведено среднее квадратичное отклонение оценки регрессии среднего значения ΔL .

остаточного потенциала наблюдается экспериментально [8,9], и именно он используется в электретных преобразователях [3,4]. Существование разрядной характеристики с остаточным потенциалом может быть объяснено экспоненциальным затуханием скорости роста $v = v_0 \exp(-t/\tau)$, где τ — время релаксации скорости [1]. Кривая спада потенциала для этого случая показана на вставке *a* к рис. 1 (кривая 2). На рисунке также заметно, что при постоянной скорости роста перколяционный переход (точка излома на графике $u = u(t')$) происходит раньше (кривая 1), чем при экспоненциальном затухании скорости (кривая 2), из-за более быстрого заполнения поверхности проводящей фазой.

Для изучения динамики перколяционного шунтирования были исследованы односторонне металлизированные пленки ПТФЭ Ф-4, в центре которых после электризации прокалывалось отверстие. Капли воды, втянутые в отверстие краевым полем, замыкали электризованную поверхность на заземленную металлизацию,

и отверстие являлось точкой стока заряда. В результате в центре образца возникал перепад потенциала, фронт которого распространялся по поверхности. Образцы толщиной $10 \mu\text{m}$, электризованные в отрицательном коронном разряде с жидкостным противоэлектродом (H_2O) до начального потенциала 400 V, хранились при температуре 20°C и относительной влажности 98%. Радиальное распределение поверхностного потенциала измерялось компенсационным методом [3] с помощью вибрирующего зонда диаметром $200 \mu\text{m}$. В качестве вибратора использовался электромагнитный преобразователь ДЭМ-4М с возбуждением от генератора сигналов ГЗ-109. Компенсация электрического поля в воздушном зазоре за счет постоянного смещения, подаваемого на измерительный электрод, обеспечивала режим холостого хода. Баланс токов во внешней цепи контролировался электрометром Keithley 6517В. Измерения выполнялись в восьми направлениях через 45° по азимутальному углу. На рис. 1 показано распространение фронта перепада

поверхностного потенциала в двух противоположных направлениях для одного из десяти образцов. Аналогичная картина наблюдалась и для других образцов: с течением времени движение фронта перепада потенциала замедлялось, стремясь к предельному значению $L_\infty = 3.46$ mm, разброс которого не превышал 7% для серии из десяти образцов. Это видно также на вставке *b* к рис. 1, где показано радиальное распространение фронта перепада потенциала. Координата фронта оценивалась на 50% уровне по амплитуде с исключением искажений в области стока заряда. При экспоненциальном затухании скорости $V(t) = V_0 \exp(-t/T)$ фронт перепада потенциала за время t перемещается на расстояние

$$L(t) = \int_0^t V(\eta) d\eta = V_0 T (1 - \exp(-t/T)), \quad (2)$$

и предельная дистанция распространения фронта остается конечной: $L_\infty = V_0 T$.

На вставке *c* к рис. 1 показана девиация $\Delta L = L_\infty - L$ дистанции, пройденной фронтом перепада потенциала, усредненная по восьми направлениям через 45° по азимутальному углу. В результате регрессионного анализа установлено, что оптимальной является линейная аппроксимация временной зависимости девиации дистанции, построенной в полулогарифмическом масштабе. Это является подтверждением уравнения (2), в соответствии с которым $\lg \Delta L \propto t$. Время релаксации скорости, определенное по наклону кривой на вставке *c* к рис. 1, равно $T = 18.62$ h. Начальное значение скорости фронта перепада потенциала составило $V_0 = 5.16 \cdot 10^{-8}$ m/s.

Согласно концепции универсальности критических показателей [10], их значения в задачах теории протекания зависят лишь от размерности пространства. Поэтому совпадение величин критических индексов, измеренных для физических систем, которые предлагается описывать с помощью теории протекания, с их известными теоретическими значениями является подтверждением справедливости перколяционного подхода. В соответствии с концепцией скейлинга [7,11] при приближении к перколяционному переходу единственным характерным масштабом перколяционного кластера является корреляционная длина. Это означает, что транспорт заряда по электризованной поверхности определяется электропроводностью макроскопических областей протяженностью порядка корреляционной длины, которая задает размер ячеек перколяционного кластера. При достижении остаточного потенциала U_r корреляционная длина ξ становится существенно меньше размеров образца D . Предположим, что при достижении остаточного потенциала имеет место соотношение $\xi \propto D$, согласующееся с концепцией скейлинга [11]. Тогда корреляционная длина при достижении остаточного потенциала с точностью до постоянного множителя λ равна характерному размеру образца: $D = \lambda \xi$. Как известно [12], при приближении к порогу протекания корреляционная длина перколяционного кластера возрастает, а плотность кластера убывает;

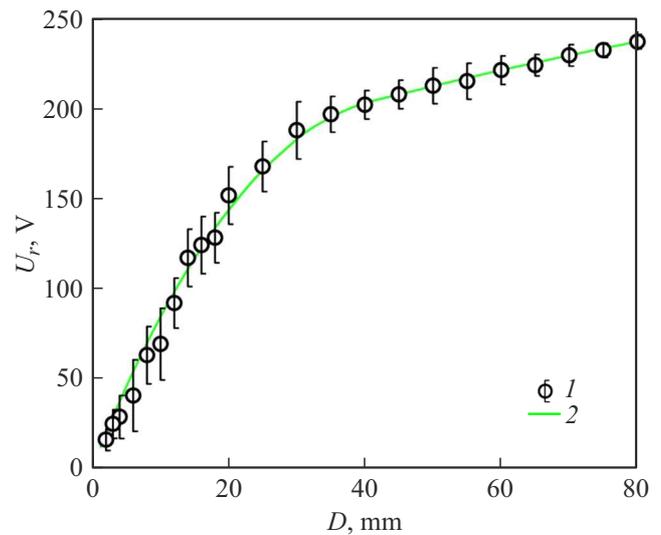


Рис. 2. Размерный эффект для остаточного поверхностного потенциала при электризации пленок ПТФЭ до 400 В. 1 — эксперимент (с доверительным интервалом при 95% вероятности), 2 — оптимальная аппроксимация.

следовательно, поверхностный потенциал также должен возрастать. Поэтому можно ожидать, что предельное значение остаточного потенциала будет больше у образцов больших размеров. Для проверки этого предположения были исследованы временные зависимости поверхностного потенциала электризованных образцов разной площади. Образцы изготавливались из пленки ПТФЭ Ф-4 толщиной $30 \mu\text{m}$ и имели форму квадрата со стороной D . Электризация осуществлялась в отрицательном коронном разряде с жидкостным противоэлектродом (H_2O) до потенциала 400 В. Образцы хранились на металлической подложке при влажности 98%, температуре 25°C в течение трех месяцев. Результаты измерений остаточного потенциала представлены на рис. 2.

Данные для $D = 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5$ mm получены усреднением остаточного потенциала по десяти образцам, остальные — по пяти. Значения остаточного потенциала составляли от 15 до 240 В и увеличивались с размером образцов. На рис. 2 сплошной линией показана оптимальная аппроксимация данных, полученная в результате регрессионного анализа при 5% уровне значимости. В свою очередь потенциал определяется плотностью перколяционного кластера, которая зависит от доли поверхности, занятой проводящей фазой. Это дает возможность построить зависимость корреляционной длины от доли поверхности, занятой адсорбатом, которая показана на рис. 3.

Как видно из рисунка, при приближении к порогу протекания корреляционная длина возрастает, что соответствует теоретическому прогнозу [12]. Поскольку в окрестности порога протекания должно выполняться соотношение $\xi \propto |\theta - \theta_c|^{-\nu_2}$, наклон скейлинг-асимптоты в

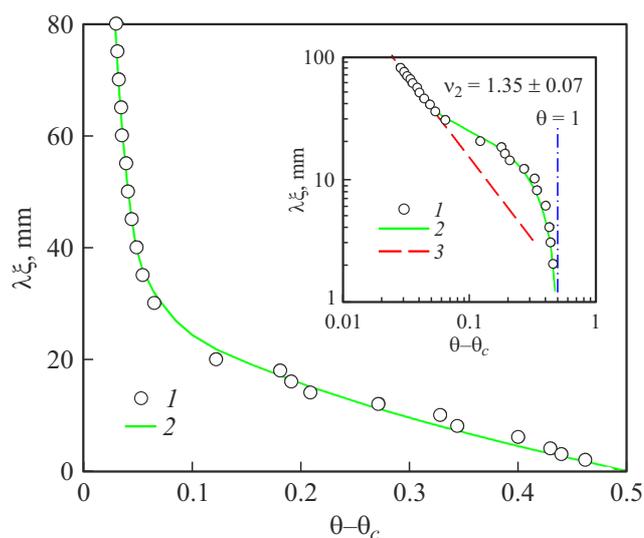


Рис. 3. Зависимость корреляционной длины перколяционного кластера от доли электризованной поверхности ПТФЭ, занятой проводящей фазой. На вставке — определение критического индекса корреляционной длины. Штрихпунктирной линией показана точка сплошного заполнения поверхности проводящей фазой ($\theta = 1$). 1 — эксперимент, 2 — оптимальная аппроксимация, 3 — скейлинг-асимптота.

двойном логарифмическом масштабе (штриховая линия на вставке к рис. 3) при стремлении к порогу протекания дает величину критического показателя корреляционной длины перколяционного кластера ν_2 . Найденное таким образом значение критического показателя составляет $\nu_2 = 1.35 \pm 0.07$. Эта величина практически совпадает с известными теоретическими оценками для 2D-перколяции: $\nu_2 = 1.33 \pm 0.04$ [13], 1.36 ± 0.04 [14], 1.34 ± 0.02 [15], 1.35 [12] и $\nu_2 < 1.5$ [16]. Такое совпадение экспериментальных и теоретических значений критического показателя корреляционной длины подтверждает перколяционную природу транспорта заряда по электризованной поверхности.

Таким образом, в ходе проведенных экспериментов установлено, что в основе разряда электризованной поверхности ПТФЭ лежит явление перколяции.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.И. Кузьмин, Письма в ЖТФ, **25** (21), 78 (1999). [Yu.I. Kuzmin, Tech. Phys. Lett., **25** (11), 877 (1999). DOI: 10.1134/1.1262669].
- [2] К.С. Као, *Dielectric phenomena in solids* (Elsevier Academic Press, San Diego, 2004).
- [3] *Electrets*, ed. by G.M. Sessler (Springer, Berlin–Heidelberg, 1987).

- [4] X. Li, Y. Wang, M. Xu, Y. Shi, H. Wang, X. Yang, H. Ying, Q. Zhang, J. Appl. Polym. Sci., **138** (19), 50406 (2021). DOI: 10.1002/app.50406
- [5] P. Wei, X.L. Li, L. Wang, N.N. Liu, S. He, Y.R. Ren, Y.W. Zhu, Y.D. Yang, G.H. Lu, L.J. Bu, Adv. Electron. Mater., **6** (4), 1901156 (2020). DOI: 10.1002/aelm.201901156
- [6] E.C. Plunkett, Q. Zhang, H.E. Katz, D.H. Reich, ACS Appl. Electron. Mater., **3** (4), 1656 (2021). DOI: 10.1021/acsaelm.0c01116
- [7] D. Stauffer, M. Sahimi, in *Complex media and percolation theory*, ed. by M. Sahimi, A.G. Hunt. Encyclopedia of Complexity and Systems Science Ser. (Springer, N.Y., 2021), p. 49–60. DOI: 10.1007/978-1-0716-1457-0_464
- [8] X. Ma, F. Zhang, X. Zhang, G. Li, P. Fang, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **27** (5), 1439 (2020). DOI: 10.1109/TDEI.2020.008850
- [9] M. Galikhanov, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **29** (3), 788 (2022). DOI: 10.1109/TDEI.2022.3159841
- [10] S.-K. Ma, *Modern theory of critical phenomena* (Taylor and Francis, N.Y., 2019). DOI: 10.4324/9780429498886
- [11] P.-G. de Gennes, *Scaling concept in polymer physics* (Cornell University Press, Ithaca–London, 1979).
- [12] D. Stauffer, Phys. Rep., **54** (1), 1 (1979). DOI: 10.1016/0370-1573(79)90060-7
- [13] М.Е. Левинштейн, Б.И. Шкловский, М.С. Шур, А.Л. Эфрос, ЖЭТФ, **69** (1), 386 (1975). [M.E. Levinshtein, B.I. Shklovskii, M.S. Shur, A.L. Efros, Sov. Phys. JETP, **42** (1), 197 (1975).].
- [14] А.В. Шейнман, ФТП, **9** (11), 2146 (1975). [A.V. Sheinman, Sov. Phys. Semicond., **9** (11), 1396 (1975).].
- [15] A.G. Dunn, J.W. Essam, D.S. Ritchie, J. Phys. C, **8** (24), 4219 (1975). DOI: 10.1088/0022-3719/8/24/014
- [16] J. Kurkijarvi, T.C. Padmore, J. Phys. A, **8** (5), 683 (1975). DOI: 10.1088/0305-4470/8/5/005