

УДК 537.226; 537.226.3

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАЗОРА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В ИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.И.ОРБУХ, Н.Н.ЛЕБЕДЕВА, Г.М.ЭЙВАЗОВА*

Институт Физических Проблем, БГУ

AZ1148, Баку, ул. З.Халилова, 23

*НАНО-ЦЕНТР, БГУ**

AZ1148, Баку, ул. З.Халилова, 23

nnlebedeva@gmail.com

Получена: 17.06.2021

Принята к печати: 17.09.2021

Ключевые слова: нанокompозит, адсорбционно активная среда, политетрафторэтилен, полиэтилен, сульфид кадмия, спектр поглощения, ориентационная вытяжка.

РЕФЕРАТ

Наблюдаемое монотонное падение тока в ионном материале (цеолит) объясняется образованием диэлектрического зазора вблизи электрода. Получена формула зависимости полного тока от времени в процессе образования приэлектродного зазора во внешнем электрическом поле, anomalно высокое значение измеренной диэлектрической проницаемости также объясняется таким зазором. Показано, что диэлектрический зазор может образовываться как следствие нарушения электронейтральности образца даже без приложенного внешнего электрического напряжения.

ВВЕДЕНИЕ

Применение твердых материалов с ионной проводимостью стимулировало изучение их электрических свойств. Цеолит это один из таких, широко используемых, ионных материалов. Например, в работе [1] установлено, что в контакте цеолита с металлическим электродом перенос материала электрода на цеолит происходит в слабых электрических полях. В работе [2] получены прямые экспериментальные доказательства газового разряда в нанопорах природного цеолита в постоянном электрическом поле. В работе [3] наблюдалась стабилизация тока в цеолите при добавлении 10% кремниевого порошка. Проанализирован механизм пробоя высокоомного материала с ионной проводимостью в [4]. В работе [5] установлено, что уменьшение плотности расположения кристаллитов цеолита приводит к увеличению влияния влаги на диэлектрические спектры. В работе [6] наблюдалось монотонное уменьшение тока со временем как на чисто цеолитовом порошке, так и на смеси цеолитового порошка с металлическими частицами

(Рис.1). Такое же уменьшение тока со временем (в постоянном электрическом поле) наблюдалось в другом материале с ионной проводимостью [7]. Авторы этой работы объясняют падение полного тока током диффузии, возникающим из-за накопления подвижных ионов вблизи одного из электродов, направленным противоположно дрейфовому току во внешнем поле.

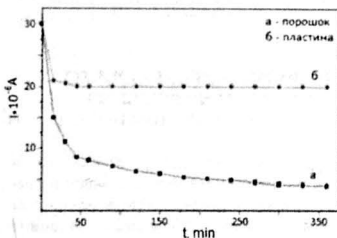


Рис.1

Зависимость тока от времени: а - чистый цеолитовый порошок; б - цеолитовый порошок с добавлением металлических частиц [6].

В работе [8] установлено, что при низких частотах диэлектрическая проницаемость аномально велика Рис.2. В этой же работе это явление объясняется наличием диэлектрического зазора на границе образца. Поэтому актуален вопрос о механизме образования диэлектрического зазора на границе ионного материала.

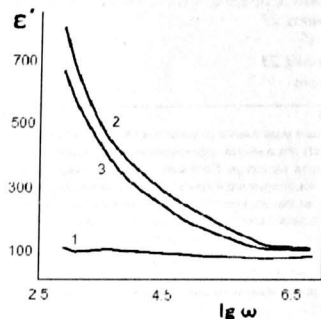


Рис. 2

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости природного цеолита (1), модифицированного ионами серебра (2) и частично нейтрализованными ионами (3).

В работе [9] был обнаружен длительно спадающий ток в постоянном электрическом поле. Основы токопереноса в ионных материалах изложены в [10]. В работе [11] было обнаружено аномально высокое значение диэлектрической проницаемости при низких частотах.

ОБРАЗОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАЗОРА ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Для изучения электрических свойств цеолита измерялся ток при постоянном напряжении. Было установлено, что в цеолитовом порошке и цеолитовой пластине ток медленно спадает (в масштабе часов).

Другой метод изучения электрических свойств цеолита состоял в измерении сопротивления и ёмкости образца в слабом электри-

ческом поле (диэлектрические спектры). Непривычным было аномально высокое значение диэлектрической проницаемости, определяемой из измеренной ёмкости, при низких частотах (Рис 2).

Особенности электрических свойств материалов с ионной проводимостью определяются тем, что вблизи одного электрода возникает избыток ионов, а вблизи другого их недостаток. К этим особенностям относятся нестационарность тока в постоянном электрическом поле и аномально высокая диэлектрическая проницаемость, измеряемая на низких частотах.

Нестационарность тока можно объяснить тем, что это переходной ток процесса образования изолирующего слоя со стороны одного из электродов. Так же изолирующим слоем можно объяснить аномально высокое значение диэлектрической проницаемости. При низких частотах большую часть периода электрического поле находится в изолирующем слое, ёмкость которого обратно пропорциональна толщине изолирующего слоя, то есть аномально велика. Рассматривается процесс образования зазорного контакта в ионном материале (на примере цеолита) и получена формула для зависимости полного тока в цепи от времени. В процессе токопереноса положительные ионы, приходящие на катод, компенсируются или нейтрализуются электронами из катода, а со стороны анода образуется зазорный контакт (заряженный слой без подвижных носителей).

Рассматривается образец с ионной проводимостью, к которому приложено напряжение U_0 . На левом торце электрический потенциал равен нулю, а на правом равен $-U_0$. Ток положительных ионов направлен в правую сторону, то есть вдоль электрического поля. Так как диффузия подвижных ионов не учитывается, то граница между образующимся слоем положительного заряда, локализованного на стенках пор цеолита, и проводящей областью - это плоскость параллельная электродам. Эта граница будет двигаться в сторону катода до тех пор, пока всё напряжение не перейдёт на область пространственного заряда.

Длина образца - L , толщина слоя неподвижного отрицательного заряда - $d(t)$; плот-

ность неподвижного отрицательного заряда - ρ ($\rho < 0$).

Так как плотность заряда постоянна, то потенциал φ как функция координаты (ось x направлена к катоду) имеет вид

$$\varphi(x) = -\frac{\rho x^2}{2\epsilon_0} - C(t)x. \quad (1)$$

Соответственно, напряжённость электрического поля в области пространственного заряда имеет вид

$$E(t) = \frac{\rho x}{\epsilon_0} + C(t). \quad (2)$$

Так как область проводимости, длина которой ($L - d(t)$) нейтральна, то электрическое поле в ней то же, что на движущейся границе, то есть (2) при $x = d(t)$

$$E(t) = \frac{\rho d(t)}{\epsilon_0} + C(t). \quad (3)$$

(3) также является однородным электрическим полем в области, где есть проводимость. Это связано с тем, что эта область нейтральна. Рассмотрим условие непрерывности заряда на движущейся границе. До приложения электрического поля весь образец был нейтральным, поэтому скорость увеличения неподвижного отрицательного заряда $\rho d(t)S$ равняется скорости уменьшения положительного заряда $-jS$ ($j = \sigma E$, S площадь границы; σ - удельная проводимость). Таким образом, получаем уравнение (штрих означает дифференцирование)

$$-\rho d(t)' = j = \sigma E(t). \quad (4)$$

Для получения замкнутого дифференциального уравнения для $d(t)$ приравняем два выражения для электрического поля в проводящей области

$$\frac{\rho d(t)}{\epsilon_0} + C(t) = -\frac{U_0 + \frac{\rho d^2(t)}{2\epsilon_0} + C(t)d(t)}{L - d(t)}. \quad (5)$$

Левая сторона (5) - это формула для электрического поля (3); числитель правой стороны это разность потенциалов на проводящей области, знаменатель - ширина этой области. Из (5) получаем

$$\frac{\rho d(t)}{\epsilon_0} + C(t) = \frac{1}{L} \left(U_0 + \frac{\rho d(t)^2}{2\epsilon_0} \right). \quad (6)$$

Из (3) и (6) с учётом того, что $\rho = -|\rho|$, получим

$$E(t) = \frac{U_0}{L} \left(1 - \left(\frac{d(t)}{d_\infty} \right)^2 \right). \quad (7)$$

$d_\infty = \sqrt{\frac{2U_0\epsilon_0}{|\rho|}}$ - значение ширины зазора при больших временах.

Подставляя (4) в (7), получаем дифференциальное уравнение для $d(t)$

$$\frac{d(t)'}{d_\infty} = \frac{2}{L} \left(1 - \left(\frac{d(t)}{d_\infty} \right)^2 \right), \quad (8)$$

здесь $\tau = \frac{L|\rho|d_\infty}{\sigma U_0}$.

Решение этого дифференциального уравнения с начальным условием $d(0)=0$ имеет вид

$$d(t) = d_\infty \frac{e^{\frac{2t}{\tau}} - 1}{e^{\frac{2t}{\tau}} + 1}. \quad (9)$$

Убедимся в том, что полный ток в проводящей и непроводящей частях системы одинаков. В зазорном слое потенциал описывается (1). Для электрического поля получим

$$E(x) = -\varphi(x) = \frac{\rho x}{\epsilon_0} + C(t). \quad (10)$$

Плотность тока определяется только током смещения. Из (10) следует, что

$$J = \epsilon_0 C(t)'. \quad (11)$$

В проводящей области электрическое поле определяется из (3). Вычислим с учётом (4) ток смещения в этой области

$$\epsilon_0 E' = -j + \epsilon_0 C(t)', \quad (12)$$

привавляя к току смещения (11) плотность тока проводимости, получаем, что полный ток по-прежнему равен $\epsilon_0 C(t)'$.

Так мы убедились, в том, что полный ток в образце одинаков по всей длине и равен $\epsilon_0 C(t)'$.

Для определения зависимости полного тока от времени в процессе формирования запорного контакта вычислим производную от левой и правой частей (6). Тогда с учётом (9), получим

$$f(t) = \frac{\sigma \epsilon_0}{L} \frac{d \left(\frac{d}{L} \right)}{d \left(\frac{d}{L} + 1 \right)} \left(1 - \frac{d_{\infty}}{L} \frac{d}{d + L} \right). \quad (13)$$

Из (13) следует, что при $t \sim \tau$ это практически постоянный ток в идеальном образце. При $t \sim \tau$ ток экспоненциально убывает как $\exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right)$. Эти выводы следуют из первого сомножителя (13). Второй сомножитель за всё время релаксации изменяется от единицы до $\left(1 - \frac{d_{\infty}}{L}\right)$, то есть незначительно в актуальных случаях ($d \sim L$). Из приведённых выше формул для τ , d_{∞} (7), (8) получим

$$\tau \sim \frac{1}{\sigma \sqrt{\epsilon_0}} \quad (14)$$

Из (14) следует, что время релаксации обратно пропорционально удельной проводимости и квадратному корню из приложенного напряжения. (13) описывает процесс обнуления тока с одновременным образованием запорного контакта, на который переходит всё приложенное напряжение. Такой тип зазора реализуется лишь в присутствии внешнего электрического напряжения.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЗАЗОР КАК СЛЕДСТВИЕ НАРУШЕНИЯ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТИ ОБРАЗЦА

Измерение диэлектрических спектров демонстрирует anomalously высокое значение диэлектрической проницаемости при низких частотах. Такое поведение диэлектрической проницаемости можно объяснить лишь тонким диэлектрическим зазором на границе с одним из электродов. Без внешнего электрического

поля диэлектрический зазор (в ионном материале) может образоваться вследствие нарушения электронейтральности образца в целом. Действительно, если положительный заряд подвижных ионов меньше отрицательного заряда на стенках пор цеолита, то образец оказывается заряженным отрицательно. Как на всякое заряженное тело на него оседают из воздуха ионы противоположного знака, восстанавливая электронейтральность образца. В нашем случае положительные ионы из воздуха компенсируют отрицательный заряд цеолита. Для определённости будем обсуждать актуальный случай плоскопараллельной пластины. Равновесное распределение зарядов в системе с подвижными носителями возможно только, если в проводящих областях электрическое поле равно нулю. Такое условие будет выполнено, если у одной из сторон пластины, на которую осел компенсирующий положительный заряд, образуется плоскопараллельный слой, из которого подвижные положительные ионы переместились в проводящую область так, чтобы плотность заряженных ионов в этой области равнялась плотности отрицательных неподвижных зарядов так, чтобы их концентрация равнялась концентрации неподвижного отрицательного заряда. Таким образом в проводящей области электрическое поле будет равно нулю, а на одной из сторон пластины образуется диэлектрический зазор. Указанная выше компенсация заключается в том, что по модулю положительный заряд на поверхности равен отрицательному заряду приповерхностного слоя. (10) - это электрическое поле внутри заряженного слоя. На границе пластины электрическая индукция должна равняться поверхностной плотности заряда (σ ; поверхностная плотность заряда)

$$E(0) = \sigma. \quad (15)$$

На границе зазора и проводящей области электрическое поле должно равняться нулю (d - ширина зазора)

$$E(d) = 0. \quad (16)$$

С учётом (10), (1), (16), получим

$$\rho d = \sigma. \quad (17)$$

Это и есть количественное выражение нейтрализации: положительный заряд на поверхности (по модулю) равен отрицательному заряду в приповерхностном слое, а в проводящей области поле равно нулю (Рис.3).

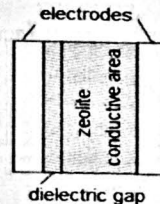


Рис. 3
Схематическое изображение запорного контакта и проводящей области.

1. В.И.Орбух, Н.Н.Лебедева, З.А.Агамалиев, Г.М.Эйвазова, Б.Г.Саламов, *Десорбция положительных ионов металла с поверхности массивного анода на пластину цеолита*, Журнал технической физики, **90** (2020) 325-329.
2. Н.Н.Лебедева, В.И.Орбух, Ч.А.Султанов, *Газоразрядная система с цеолитовым электродом*, Журнал технической физики, **80** (2010) 134-137.
3. В.И.Орбух, Н.Н.Лебедева, Б.Г.Саламов, *Газоразрядный ток в смеси цеолитового и кремниевого порошков*, Журнал технической физики, **84** (2014) 150-154.
4. В.Д.Куликов, *Электрической пробой ионных кристаллов*, Журнал технической физики, **79** (2009) 60-64.
5. В.И.Орбух, Г.М.Эйвазова, А.Х.Муратов, Н.Н.Лебедева, В.Г.Саламов, *Влияние плотности цеолитов и содержания в них паров воды на диэлектрические спектры*, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, **Physic and Astronomy**, XXXV №5 (2013) 49-55.
6. В.И.Орбух, Н.Н.Лебедева, Ч.Г.Ахундов, Н.Г.Дарвишов, *Влияние металлических ча-*

- стиц на релаксацию тока в цеолитовом*, J. Radiation Researches, Baku, **5** (2018) 94-96.
7. М.Д.Вольнянский, С.Н.Цыка, М.И.Трубицын, Я.А.Х.Обайдат, *Новая проводимость и процессы объемно-зарядовой поляризации в кристаллах Li₂Ge₂O₇*, Физика твердого тела, **54** (2012) 471-475.
 8. В.И.Орбух, Г.М.Эйвазова, Н.Н.Лебедева, М.Б.Муратов, Б.Г.Саламов, *Влияние приповерхностного зазора на определение диэлектрической проницаемости в цеолите*, Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, **Physic and Astronomy**, XXXV №5 (2015) 100-104.
 9. В.Л.Вейсман, В.И.Марков, Л.В.Николаева, С.В.Панькова, В.Г.Соловьёв, *Проводимость монокристаллов цеолитов*, Физика твердого тела, **35** (1993) 1390-1393.
 10. А.Лидьярд, *Новая проводимость кристаллов*, Москва: Изд-во иностр. лит., (1962) 222.
 11. В.Г.Гавриляченко, Ю.В.Кабыров, Е.М.Панченко, Е.И.Сигало, Т.В.Гавриляченко, Е.В.Милов, Н.В.Лянгузов, *Особенности диэлектрического спектра Ca₂Ti₂O₇ в низкочастотном диапазоне*, Физика твердого тела, **55** (2013) 1540-1543.

ION MATERIALLARDA DİELEKTRİK BOŞLUĞUN YARANMA MEXANİZMLƏRİ VƏ ONUN ELEKTRİK ÖLÇMƏLƏRİNƏ TƏSİRİ

V.I.ORBUX, N.N.LEBEDEVA, G.M.EYVAZOVA

İon materiallarda (zeolit) cərəyanın monoton azalması müşahidə edilmişdir. Bu elektrodun yanında dielektrik boşluğunun meydana gəlməsi ilə izah olunur. Xarici elektrik sahəsində elektrod boşluğu yarandıqda ümumi cərəyanın zamandan asılılığı üçünlü dlistur almışdır. Ölçülmüş dielektrik nifuzluğunun qeyri-adi yüksək qiymətləri bu boşluqla izah olunur. Göstərilir ki, xarici elektrik gərginliyi olmadan da, dielektrik boşluğu təbiiq olunan nümunənin elektrik neytrallığının pozulması nəticəsində yarana bilər.

THE MECHANISMS OF DIELECTRIC GAP FORMATION AND ITS INFLUENCE ON ELECTRICAL MEASUREMENTS IN IONIC MATERIALS

V.I.ORBUX, N.N.LEBEDEVA, G.M.EYVAZOVA

A monotonic drop in a current observed in the ionic material (zeolite) has been explained by the formation of a dielectric gap near the electrode. The formula for the dependence of the total current on time during the formation of the near-electrode gap in an external electric field has been obtained. The abnormally high value of the measured dielectric constant has been also explained by such a gap. It has been shown that the dielectric gap could be formed as a result of the violation of the electrical neutrality of the sample, even without an applied external electric voltage.