

ПРИРОДА

№ 12, 2004 г.

С.А. Семиков

О поверхностной электропроводности

© “Природа”

Использование и распространение этого материала
в коммерческих целях
возможно лишь с разрешения редакции



Сетевая образовательная библиотека “VIVOS VOCO!”
(грант РФФИ 03-07-90415)

vivovoco.nns.ru
vivovoco.rsl.ru
www.ibmh.msk.su/vivovoco

О поверхностной электропроводности

С.А.Семиков

Нижегородский государственный технический университет

Тот, кто впервые берет в руки электротестер, обычно не упускает возможности немного поэкспериментировать с ним в режиме измерения сопротивления. В этом режиме отклонение стрелки пропорционально электропроводности, т.е. величине, обратной сопротивлению. Одни предметы (проводники) радуют сердце экспериментатора заметной реакцией стрелки, другие (диэлектрики) оставляют стрелку и сердце недогнущими. Но странное дело: некоторые материалы, являющиеся классическими примерами диэлектриков с бесконечно большим (в идеале) сопротивлением, вызывают отклонение стрелки — скажем, оконное стекло, деревянный подоконник (особенно зимой).

Как же в таких диэлектриках может протекать ток? Оказывается, ток внутри них и не протекает — он идет по их поверхности. Поверхность любых тел проводит электроток (его называют поверхностным), причем сопротивление уменьшается с ростом относительной влажности воздуха ϕ , определяемой как отношение давления водяных паров p_n воздуха к давлению p_n насыщенного водяного пара (предельному при данной температуре). Давление насыщенного пара зависит от температуры; его снижение при уменьшении последней обуславливает замет-

ную проводимость холодного оконного стекла или подоконника. Влажность вблизи них иногда достигает 100%; тогда на стекле видны капли сконденсировавшейся влаги.

Последствия увеличившейся поверхностной проводимости можно заметить, стоя у кухонной плиты. Пьезозажигалка иногда барахлит: вместо громкого треска искрового разряда слышится шипение коронного, которым газа не зажечь. Однако спустя какое-то время зажигалка работает как новая. Неисправность возникает при повышенной влажности воздуха на кухне: поверхностное сопротивление сильно падает, и на электродах не успевает накапливаться достаточный для пробоя потенциал — заряд стекает по поверхности.

В чем же причина поверхностной электропроводности? Зависимость сопротивления от влажности заставляет заподозрить, что все дело в воде, имеющейся на поверхности диэлектрика; именно она, видимо, и проводит ток. Действительно, на любой поверхности всегда есть следы воды. Благодаря этому, например, клеит «Суперклей». Мгновенную полимеризацию входящего в него метил или этилцианакрилата вызывают как раз мизерные количества воды, связанной с поверхностью. Но как вода возникает и удерживается на поверхности? Известно, что любая поверх-

ность адсорбирует молекулы газов, в том числе и молекулы водяного пара. Однако слой адсорбированной воды имеет очень малую и практически независимую от влажности толщину (в несколько молекул — порядка расстояния, на котором эффективны межмолекулярные силы). Поэтому проводимость адсорбированной пленки влаги крайне мала и не зависит от влажности. Может быть, пленка образована сконденсировавшейся на поверхности водой? Но роса выпадает, только когда пар становится насыщенным (при 100% влажности). При меньшей влажности вода испаряется. Да и не видно обычно капелек сконденсировавшейся воды на поверхности стекла или подоконника, проводящих ток.

Откуда же в таком случае берется вода? На этот вопрос помогают ответить наблюдения над коррозией металлов. Дело в том, что скорость образования окислов на поверхности металла подчиняется похожей зависимости от влажности: чем больше влажность, тем быстрее идет окисление. При влажности ниже 60% коррозия практически отсутствует, а по мере роста влажности от 60 до 100% — начинает ускоряться в степенной зависимости. Это объясняется тем, что коррозия идет в слое поверхностной влаги, количество которой увеличивается с ростом влажности. Слой окислов появляется прежде всего на де-

фектах поверхности — царапинах, микротрещинах, ямках и пылинках, причем стоит появиться первым признакам коррозии, как она начинает идти все ускоряющимся темпом за счет разрастания этих дефектов. Поэтому коррозионная стойкость металла зависит от качества обработки его поверхности: чем меньше на ней дефектов, чем лучше она отполирована, тем медленнее идет коррозия.

В детстве многие из нас неосознанно пользовались конденсацией влаги на неоднородностях, выводя пальцем на стекле невидимые письмена. Стоило дохнуть на стекло, и надпись чудесным образом проявлялась. Капли влаги конденсировались вдоль невидимых борозд жира, грязи, оставляемых пальцем, делая их видимыми на фоне равномерно рассеянных капель.

В царапинах и микропорах вода присутствует при любой влажности, и никакой силой ее нельзя оттуда изгнать. Все дело в капиллярном давлении, которое создается поверхностным натяжением жидкости. Перепад давления на поверхности жидкости тем больше, чем меньше радиус кривизны этой поверхности. Если поверхность жидкости выпуклая (например, у ртути в стеклянном капилляре), то давление ее повышено на величину капиллярного давления, и испарение увеличивается. Если же поверхность жидкости вогнута (как у воды в стеклянном капилляре), то давление снижено по сравнению с внешним, и ее испарение ослаблено: жидкость может не испаряться даже при давлении паров, значительно меньшем давления насыщенного пара для плоской поверхности. Уменьшение давления жидкости по сравнению с внешним приводит к снижению давления насыщающего вогнутую поверхность пара вплоть до имеющегося давления ($\phi = 100\%$), отчего и происходит конденсация.

Вогнутую форму поверхность жидкость принимает как

раз в царапинах, ямках, имеющих на любом материале, даже если их не видно. Более того, на полированной поверхности царапин бывает даже больше, поскольку для полировки применяют абразивные порошки и пасты. Однако царапины эти невидимы, поскольку их ширина меньше длин волн видимого света. Царапины, впадины, содержащие воду, создают на поверхности плотную сеть сообщающихся каналов. Именно по этим каналам с водой и течет поверхностный электроток.

Остается только выяснить, почему сопротивление уменьшается с ростом влажности. Рассмотрим идеализированную прямую царапину с сечением постоянного профиля в форме равнобедренного треугольника с углом 2α при вершине (рис. 1). Поверхность воды в такой канавке будет иметь форму цилиндра, радиус r которого легко найти, взглянув на прямоугольные треугольники ABC и OBC: $r = OC = AB \cdot \text{tg}(\alpha) / \cos(\alpha) = h \cdot \text{tg}(\alpha) / \cos(\alpha)$, где h — высота жидкости в канале, а β — краевой угол смачивания, т.е. угол, образуемый границей жидкость—воздух с границей жидкость—субстрат. Капиллярное давление разрежения $p = \sigma / r$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения воды.

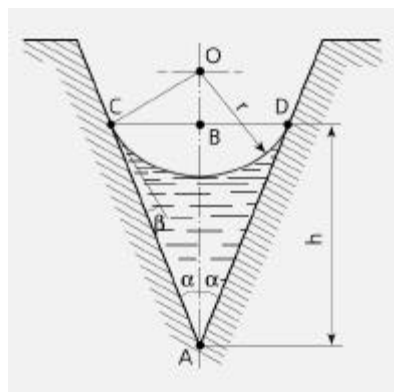


Рис. 1. Модель поверхностной царапины с треугольным профилем, заполненной водой до высоты h ; r — радиус

Свяжем это давление с влажностью $\phi = p_n / p_a$ для плоской поверхности. Поскольку поверхность жидкости в царапине находится в равновесии (скорость испарения равна скорости конденсации), то давление насыщающего пара p_n является насыщающим вогнутую поверхность воды. Отношение давлений насыщения для вогнутой и плоской поверхностей равно отношению давлений этих жидкостей. Для плоской поверхности давление равно атмосферному p_a , а для вогнутой — разности атмосферного p_a и капиллярного p . Получаем с учетом формул для капиллярного давления и радиуса

$$\phi = \frac{p_n}{p_a} = \frac{p_a - p}{p_a} = 1 - \frac{p}{p_a} = 1 - \frac{\sigma \cos(\alpha + \beta)}{p_a h \cdot \text{tg}(\alpha)}$$

откуда высота

$$h = \frac{\sigma \cos(\alpha + \beta)}{p_a \cdot \text{tg}(\alpha) \cdot (1 - \phi)}$$

Как видим, с ростом влажности высота растет. Для воды ($\sigma = 0.072$ Н/м) на поверхности стекла ($\beta = 0^\circ$), при нормальных условиях ($p_a = 100$ кПа, $\phi = 65\%$) и профиле сечения царапины в форме равностороннего треугольника ($\alpha = 30^\circ$) получим высоту уровня воды в царапине около 3 мкм. Поэтому глубина и ширина царапин такого профиля должна быть не меньше этого значения, иначе дальше высота расти не будет. Впрочем, такой размер царапин вполне типичен. При $\phi = 80\%$ h будет около 6 мкм, а при 95% — уже около 20 мкм. То есть чем выше влажность ϕ , тем быстрее растет высота, а при влажности 100% высота жидкости в канале стремится к бесконечности. Ясно, что таких глубоких царапин не бывает. Кроме того, равновесная высота жидкости зависит и от остроты щели (от угла α): чем царапина острее, тем больше h .

Видно, что высота также уменьшается с ростом краевого угла смачивания β ; при $\beta =$

Задачи соединены

$= (90^\circ - \alpha)$ высота нулевая. А при дальнейшем увеличении β поверхность жидкости в царапине должна принять выпуклую форму, что только усилит испарение, поэтому h начинает принимать отрицательные значения. Это означает, что воды в царапине попросту нет.

Найдем теперь сопротивление вырезанной из диэлектрика (с бесконечным объемным сопротивлением) тонкой прямоугольной пластины размером $L \times b$ (рис.2), ток по которой проводит беспорядочная паутина соединяющихся между собой каналов с водой. Для простоты заменим их параллельными царапинами, проходящими от одного электрода к другому. Такое упрощение допустимо, поскольку каналы сообщаются и можно выделить множество ломаных кратчайших (среди всех других) путей по каналам, по которым и будет преимущественно протекать ток (рис.2). (Хотя следовало бы учесть, что прямолинейные каналы имеют меньшую

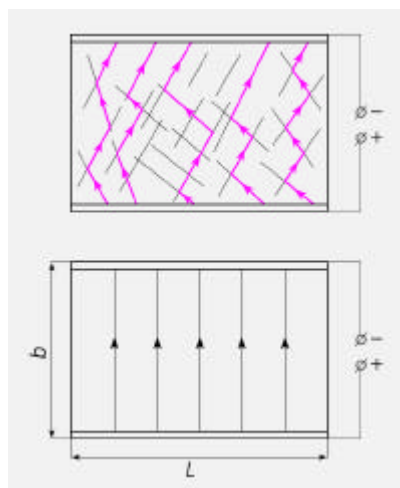


Рис. 2. Сетка царапин на поверхности диэлектрика, по которой осуществляется проводимость. При расчете используется идеализация: царапины считаются параллельными друг другу прямыми, идущими от одного электрода длиной L к другому; b — расстояние между

длину и сопротивление, чем ломаные.) Линейную плотность упорядоченных царапин — число n царапин, приходящихся на единицу длины электрода, — следует принять равной линейной плотности беспорядочных царапин. В итоге полное сопротивление участка выразится как сопротивление водяного канала одной царапины $R_{ц} = \rho b/S$ (где ρ — удельное объемное сопротивление воды, b — длина царапины, а S — площадь сечения водяного канала), поделенное на количество $N = n \cdot L$ царапин, поскольку царапины подключены параллельно:

$$R_s = R_{ц}/n = \frac{\rho b}{SnL}.$$

Удельное поверхностное сопротивление ρ_s выразится отсюда, если принять L и b равными единице длины, откуда $\rho_s = \rho/Sn$.

Площадь S поперечного сечения водяного канала есть площадь равнобедренного треугольника $S_{CAD} = AB \cdot BC = h^2 \cdot \text{tg}(\alpha)$. Площадью вырезанного из него кругового сегмента пренебрегаем, поскольку принимаем царапину достаточно острой. Подставляя в формулу для ρ_s выражение площади через высоту, получим

$$\rho_s = \frac{\rho \rho_a^2 \text{tg}(\alpha) (1-\varphi)^2}{n \sigma^2 \cos^2(\alpha+\beta)}, \text{ и } R_s = \rho_s b/L.$$

В этой формуле хорошо прослеживаются все зависимости.

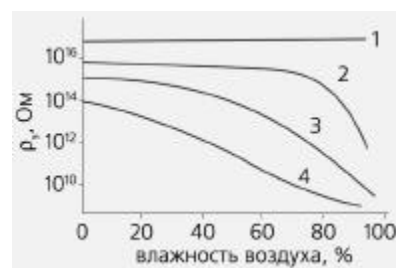


Рис.3. Зависимость удельного поверхностного сопротивления ρ_s от относительной влажности воздуха для парафина (1), янтаря (2), шеллака (3) и слоя глазури на фарфоре (4).

Видно, например, что с ростом влажности ρ уменьшается удельное сопротивление, и чем дальше, тем быстрее. Видно также, что ρ_s очень сильно зависит от значения краевого угла смачивания β благодаря зависимости высоты h от β . Чем последний угол больше, т.е. чем хуже жидкость смачивает поверхность, тем меньше высота и больше поверхностное сопротивление. Именно такие зависимости были найдены эмпирически (см. табл. и рис.3 [1]). При угле $\beta = (90^\circ - \alpha)$ сопротивление должно стремиться к бесконечности (ток по поверхности не течет). При дальнейшем увеличении угла формула неприменима, поскольку высота воды в канале получается отрицательной, что говорит о бесконечном сопротивлении. Наконец, видно, что

Таблица

Зависимость удельного поверхностного сопротивления ρ_s от относительной влажности воздуха для парафина (1), янтаря (2), шеллака (3) и слоя глазури на фарфоре (4).

| Материал | Краевой угол смачивания β | Твердость по шкале Мооса | $\rho_s, 10^{11}$ Ом, при относительной влажности воздуха | |
|---------------------|---------------------------------|--------------------------|---|---------------------|
| | | | $\varphi = 0\%$ | $\varphi = 98\%$ |
| Политетрафторэтилен | 113° | 1–2 | 500 | 500 |
| Полистирол | 98° | 2 | 500 | 300 |
| Полиметилметакрилат | 73° | 2–3 | 5 | 1.5 |
| Аминопласт | 65° | 3 | 0.6 | 0.03 |
| Ультрафарфор | 50° | 4–5 | 10 | 0.01 |
| Плавленый кварц | 27° | 7 | 100 | $6.5 \cdot 10^{-5}$ |

чем гуще поверхность исцарапана, чем острее царапины и микротрещины, тем меньше сопротивление.

Полученная формула, конечно, весьма приближительна: в действительности геометрические параметры различны для разных групп царапин; предположение об идеальном треугольном профиле — тоже идеализация (ребра, углы царапин всегда имеют скругления). Не учли мы и ограниченную глубину царапин, считая, что вода в ней может подниматься на любую высоту h .

Ясно, что формула станет неприменимой, как только вода дойдет до края царапины. После этого скорость падения сопротивления с ростом влажности будет только уменьшаться, поскольку все меньше будет оставаться царапин, не заполненных до краев (более глубоких и

с большими углами α). Вероятно, именно в переполнении части царапин водой и состоит причина изменения характера изменения сопротивления на некоторых кривых (рис.3, кривая 4). Поскольку все царапины имеют различную глубину, кривая меняет характер не резко, а плавно.

Полировка поверхности, вообще говоря, не уменьшает, а увеличивает количество царапин, но сопротивление гладкой полированной поверхности все же больше, поскольку глубина и острота царапин становятся меньше. Поэтому они заполняются уже при малой влажности, а после уровня жидкости почти не меняется, не уменьшается соответственно и сопротивление.

Различие глубины царапин может приводить и к более быстрому (чем следовало бы из выведенной формулы) падению сопротивления с ростом влажности. Дело в том, что при малой влажности многие каналы не соединены, так как вода на дне различных по глубине царапин лежит на разной высоте. К тому же канал с водой то и дело разрывается пересекающимися его более глубокими царапинами. Но по мере нарастания влажности уровень воды поднимается, и все больше каналов замыкается друг с другом, увеличивая проводимость.

Есть и еще одно несоответствие. А именно, для наличия поверхностной проводимости значение краевого угла β , как было выяснено, не должно превышать $(90^\circ - \alpha)$. Поэтому даже в сверхострых царапинах, трещинах с почти отвесными стенками ($\alpha = 0$), краевой угол не должен быть больше 90° . Если же учесть, что царапины в действительности значительно менее острые, то предельному краевому углу следует быть еще меньше. Между тем, как видно из таблицы, и для веществ с $\beta > 90^\circ$ имеется некоторая поверхностная проводимость, иногда даже растущая с ростом влажности. Отчасти это связано с тем, что

адсорбированная пленка влаги хотя и плохо, но проводит ток. Но уменьшение сопротивления с ростом влажности этим не объяснить. Видимо, и здесь в проводимость дают какой-то вклад царапины. Формулу в данном случае использовать не удастся из-за того, что введенный в формулу угол, составляемый границами жидкость—воздух и жидкость—субстрат, в действительности иногда отличается от краевого угла смачивания.

В этом легко убедиться, если капнуть несколько одинаковых капель воды на пластинку из стекла. Видно, что одни капли получаются более выпуклыми, а другие — более плоскими; различны, следовательно, и краевые углы. Хотя краевой угол, определяемый только силами адгезии и когезии (притяжением молекул жидкости соответственно к молекулам твердого субстрата и к другим молекулам жидкости), является физической константой.

Противоречие легко устранить, если вспомнить, как меняется краевой угол смачивания в стакане чая, наполненном до краев. По мере добавления чая его вогнутая поначалу поверхность (рис.4,а) становится все более плоской (рис.4,б), а после начинает даже невероятным образом выпучиваться (рис.4,с) — получается стакан, налитый с верхом. Однако, присмотревшись, мы заметим, что в действительности краевой угол не изменялся. Просто граница чая, находившаяся вначале на внутренней вертикальной стенке, переместилась на горизонтальную поверхность кромки стакана, а после и на внешнюю его поверхность, также вертикальную. То есть изменялся не краевой угол, а угол наклона опорной поверхности — субстрата, а вместе с ней наклонялась и прилегающая поверхность жидкости.

То же, но в меньшем масштабе происходит и на плоской поверхности. Ведь в действительности поверхность не плоская,

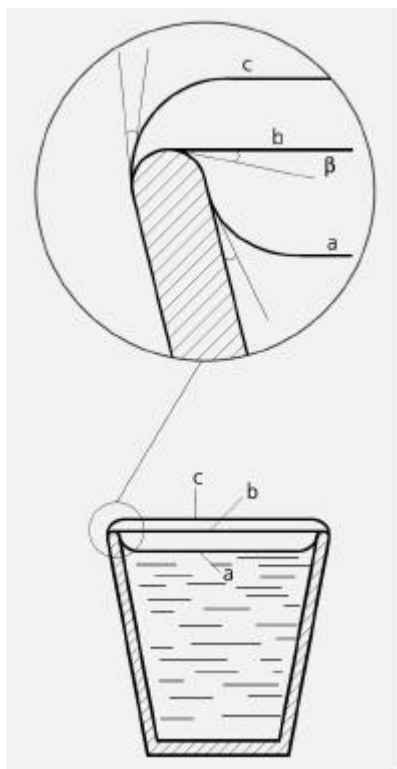


Рис.4. Заполнение стакана водой. Несмотря на видимую трансформацию поверхности, краевой угол остается неизменным.

Давайте сообщимся

а покрыта микроскопическими холмиками и впадинами. Присутствие и влияние этих бугорков хорошо заметно на краевых каплях: он не прямой, а зазубренный, поскольку граница жидкости обходит бугорки по их склонам, обращенным в одну сторону (либо к капле, либо от капли). Именно с их, часто сильно наклоненной, поверхностью, прилегающая поверхность жидкости и составляет постоянный краевой угол, а вовсе не с базовой плоскостью. Поэтому и казалось, что краевой угол у капель изменялся, хотя на самом деле он оставался постоянным.

Итак, введенный нами на рис.1 угол β — не то же самое, что краевой угол смачивания, хотя и близок к нему. Поэтому зависимость сопротивления от влажности существует и при краевых углах смачивания, больших прямого. Однако при углах смачивания, ошутимо превосходящих 90° , например при $\beta = 107^\circ$ для парафина или $\beta = 113^\circ$ для тефлона (политетрафторэтилена), такое объяснение уже не помогает — их поверхностное сопротивление не зависит от влажности (рис.3, таблица).

Изменяя параметры, входящие в формулу, можно менять поверхностное сопротивление в ту или иную сторону, когда в этом появляется практическая необходимость. Вот несколько примеров.

Опыты со статическим электричеством стараются проводить в сухом воздухе натопленного помещения, чтобы накапливать большие заряды, не стекающие длительное время. Но чаще от статического электричества стараются избавиться.

Всем известно, что одежда из синтетики бьет током. Связано это с тем, что большинство искусственных полимерных волокон, состоящих из неполярных молекул, очень плохо смачива-

ются водой (велик угол β). К тому же они значительно менее пористые, чем природные, и уступают им по гигроскопичности. В результате заряд, разделяющийся при движении, трении одежды, не стекает по волокнам, а накапливается, приводя к пробоем. Специальные антистатик покрывают ткань тонкой пленкой, значительно лучше смачиваемой водой, вода конденсируется на волокнах, и по ней заряд стекает точно так же, как в примере с пьезозажигалкой — без искрового разряда.

Чтобы пьезозажигалка хорошо работала и при большой влажности, надо регулярно разбирать ее и протирать механизм и все поверхности от грязи и пыли. Именно грязь, пылинки, зазоры между ними, неровности на поверхности старой зажигалки подобно губке притягивают влагу. К тому же в этой грязи содержатся соли, которые, растворяясь, значительно понижают удельное сопротивление чистой сконденсировавшейся из воздуха воды. Поэтому лучше производить очистку дистиллированной водой, не содержащей солей, или спиртом. Точно так же чистят от копоти свечи зажигания в бензиновых двигателях, поскольку сажа не только сама проводит ток, но еще и поглощает влагу. Их совместная поверхностная проводимость не дает возникнуть искре.

Поверхностную проводимость особенно важно учитывать при проектировании микроэлектронных устройств. Так, одно время были частыми поломки джойстиков, происходившие при одновременном касании рукоятки джойстика и монитора. Статический заряд, накопившийся на экране монитора, не имевшего раньше защиты, стекал через человеческое тело к крепко ухваченной рукоятке джойстика, а после по ее обильно сдобренной потом шерша-

вой поверхности к чувствительным микросхемам, спрятанным внутри корпуса, вызывая их перегорание.

Батарейки рекомендуют вынимать из длительно неработающего устройства не только, чтобы предотвратить их протекание, но и чтобы заряд батареек не утекал по большой разветвленной поверхности, с которой контактируют полюса батареек и соединенные с ними многочисленные длинные проводящие дорожки.

Особыми водоотталкивающими составами покрывают (гидрофобизируют) поверхности радиомачт, чтобы уменьшить утечку индуцированных на антеннах зарядов через поверхностную влагу в землю.

Наконец, для увеличения сопротивления просто стараются увеличить расстояние между электродами и уменьшить их длину. Это осуществлено в свече зажигания, в которой путь по поверхности от одного электрода к другому специально искусственно удлинен.

Единственный параметр, который не привлекался до сих пор для воздействия на поверхностное сопротивление, — коэффициент поверхностного натяжения. Для воды его удастся существенно увеличить пока только в лабораториях при многоступенчатой очистке воды. Но зато его несложно уменьшить (в три и более раз), покрывая материалы поверхностно-активными веществами. Это, как следует из формулы, позволит увеличить поверхностное сопротивление примерно в 10 раз.

Знание приведенной зависимости может помочь при выборе электроизолирующих материалов, их покрытий, проектировании печатных плат и во многих других случаях. Читателю, вероятно, будет самому интересно подумать, где и когда именно. ■

Литература

1. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М., 1982.