

A decorative graphic on the left side of the slide consists of a grid of overlapping squares in various shades of blue and purple. A horizontal bar at the top of the slide is a gradient from light to dark blue. The main title is centered on a dark blue background.

# ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

## ЛЕКЦИЯ № 12

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

- Механизмы электропроводности.
- Измерения электропроводности, объемная и поверхностная электропроводность.
- Эмиссия: термоэлектронная, автоэлектронная, фотоэлектронная, электровзрывная.
- Электропроводность газов.
- Электропроводность жидкостей.
- Электропроводность твердых тел.
- Зависимость электропроводности от разных факторов.

# МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

ИОННАЯ



Процесс электропроводности обусловлен перемещением ионов

ЭЛЕКТРОННАЯ



Обусловлена движением электронов

ПОЛЯРОННАЯ



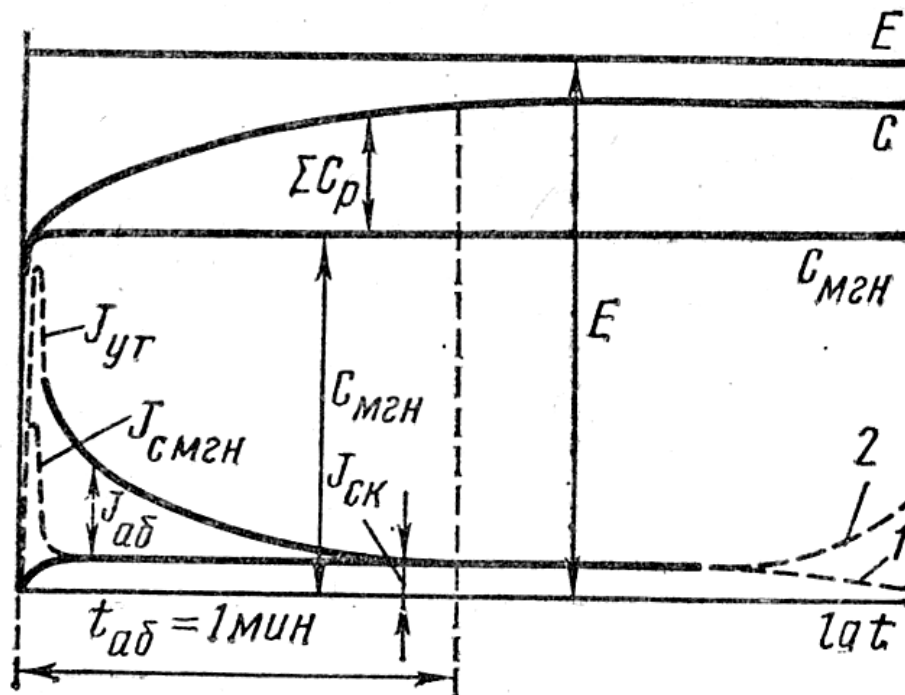
Обусловлена движением поляронов – квазичастиц, состоящих из электрона и поляризованной им окружающей среды.

МОЛИОННАЯ



Обусловлена движением заряженных коллоидных частиц (молионов)

# ЗАВИСИМОСТЬ ТОКА ОТ ВРЕМЕНИ ПРИЛОЖЕНИЯ ПОСТОЯННОГО НАПРЯЖЕНИЯ



**Ток смещения**  $I_{см}$  – обусловлен быстрыми видами поляризаций ( $10^{-15}$  с)

**Ток сквозной проводимости**  $I_{скв}$  – обусловлен наличием в диэлектриках указанных в таблице свободных носителей заряда различной природы

**Ток абсорбции**  $I_{абс}$  – обусловлен замедленными (релаксационными) поляризациями

Вид диэлектрика	Носители заряда (область слабых полей)	Природа носителей заряда (происхождение)
Газообразные	Положительные и отрицательные ионы	Ионизация молекул газа
	электроны	Главным образом ударная ионизация и фотоионизация молекул газа
Жидкие	Ионы	Диссоциация молекул примесей (реже собственных молекул)
	Коллоидные заряженные частицы (молионы)	Характерны для коллоидных растворов-эмульсий (коллоидные частицы-жидкость) и суспензий (взвешенное фазатвердое вещество)
Твердые	Ионы	Диссоциация примесей или собственных молекул
	Точечные дефекты кристаллической решетки: вакансии (пустые узлы), межузельные ионы	Зависят от структуры кристаллического диэлектрика
	Электроны проводимости или дырки в валентной зоне	В диэлектриках с электронным механизмом проводимости

# МЕХАНИЗМЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И УМЕНЬШЕНИЯ ТОКА АБСОРБЦИИ

Условия возникновения $I_{абс}$	Механизм или причина уменьшения проводимости
При ионной проводимости наличие блокирующих контактов с электродами (БК)	БК препятствуют прохождению носителей заряда через границу электрод-диэлектрик или разряду носителей, подходящих из объема диэлектрика на границе с электродом.
Неоднородная структура диэлектрика	Накопление заряда на границах раздела, что вызывает перераспределение электрического поля.
Ионная или молионная проводимость в жидком диэлектрике	Необратимое удаление носителей заряда и разрядка их на электродах (электроочистка)
Инжекция электронов или дырок в диэлектрик	Захват носителей заряда на ловушки (дефекты решетки) и исключение их из процесса переноса тока
Наличие в диэлектрике замедленной поляризации	Установление релаксационной поляризации с течением времени

# ТОКИ СМЕЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Поляризационные процессы смещения любых зарядов в веществе, протекая во времени до момента установления и получения равновесного состояния, обуславливают появление **поляризационных токов**, или **токов смещения** в диэлектриках.

Наличие в технических диэлектриках небольшого числа свободных зарядов, а также инжекция их из электродов приводят к возникновению небольших **токов сквозной электропроводности** (или сквозных токов).

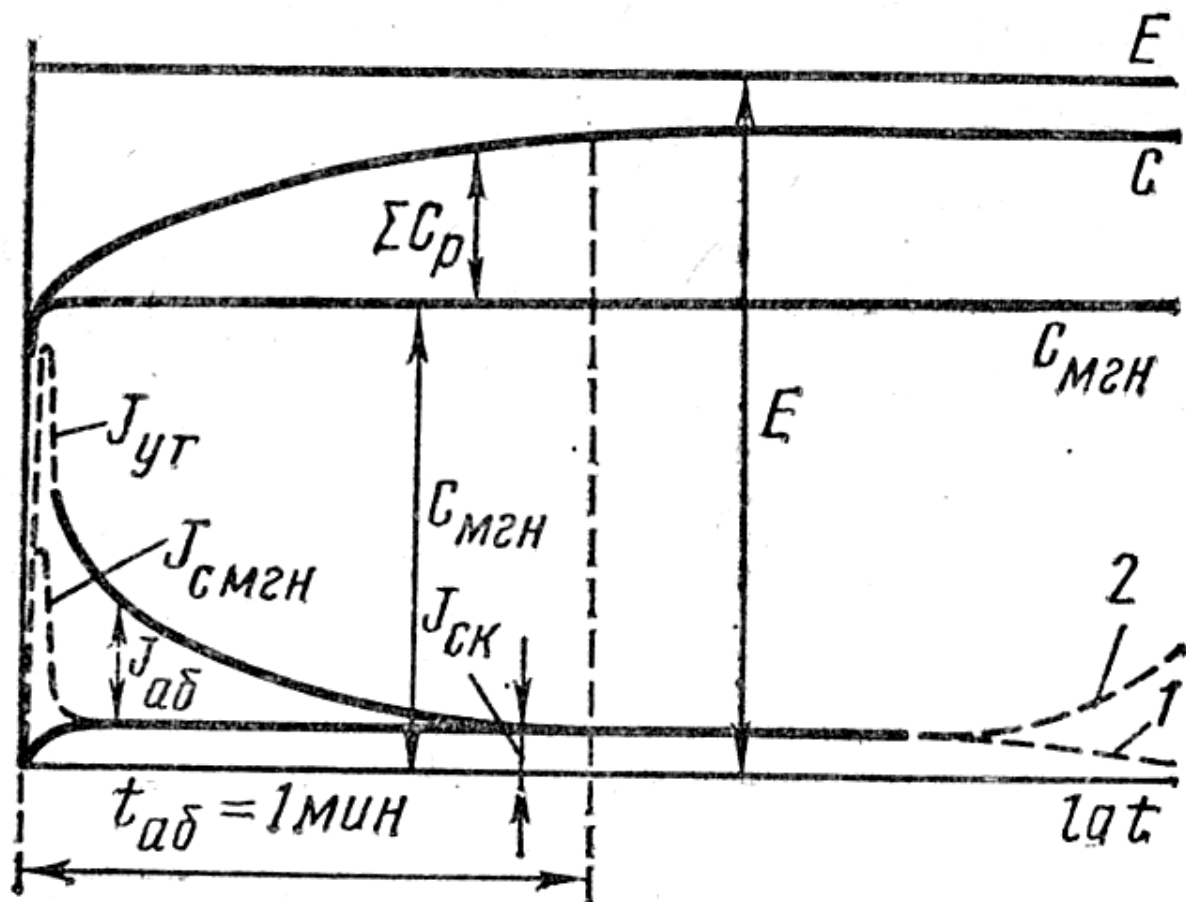
Полная плотность тока в диэлектрике (**тока утечки**) – сумма плотностей токов абсорбционного и сквозного:

$$J_{yt} = J_{аб} + J_{ск}$$

Плотность тока смещения определяется скоростью изменения вектора электрического смещения (индукции)  $D$ :

$$J_{см} = dD/dt \approx J_{абс}$$

Зависимости емкости и плотности тока от времени в конденсаторе с диэлектриком, обладающим различными механизмами поляризации и сквозной электропроводностью (электрическое поле прикладывается мгновенно и в дальнейшем с течением времени не изменяется):  $\Sigma C_p$  – емкость, обусловленная замедленными (релаксационными) механизмами поляризации;  $C_{мгн}$  – емкость от мгновенных механизмов поляризации.





Ток абсорбции изменяется с течением времени по закону затухающей экспоненты:

$$i_{аб} = I_{аб.м} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

где  $\tau$  – постоянная времени заряда изоляции,  $I_{аб.м}$  – максимальное значение тока абсорбции в начальный момент времени

После завершения процессов поляризации через диэлектрик проходит только сквозной ток.



Временные зависимости токов для диэлектрика, в котором возникают токи абсорбции

Сопротивление диэлектрика, заключенного между двумя электродами, при постоянном напряжении, т. е. сопротивление изоляции  $R_{из}$ :

$$R_{из} = U / (I_{ут} - \sum I_{пол}),$$

$U$  – приложенное напряжение;  $I_{ут}$  – наблюдаемый ток утечки;  $\sum I_{пол} = I_{аб}$  – сумма токов, вызванных замедленными механизмами поляризации, ток абсорбции.

Ток утечки и сопротивление изоляции нужно измерять спустя некоторое время после приложения напряжения, когда закончатся переходные процессы и ток абсорбции спадет до нуля.

Считают, что переходные процессы при заряде изоляции заканчиваются через 1 мин, поэтому за ток утечки принимают ток, измеренный через 1 мин после приложения напряжения. Его обозначают  $I_{60}$  и называют **одноминутным значением тока утечки**. Соответствующее ему сопротивление  $R_{60}$  называют **одноминутным значением сопротивления изоляции**.

$$R_{60} = \frac{U}{i_{60}}$$

Ток абсорбции, протекающий в переходном режиме – измеряют ток утечки и сопротивление изоляции через 15 с после приложения напряжения, когда ток абсорбции еще не успевает уменьшиться до нуля.

Сопротивление изоляции, измеренное через 15 с после приложения напряжения, называют пятнадцатисекундным значением сопротивления изоляции и обозначают  $R_{15}$ .

Отношение одноминутного значения сопротивления изоляции к пятнадцатисекундному значению называют **коэффициентом абсорбции**

$$K_{аб} = \frac{R_{60}}{R_{15}} = \frac{i_{15}}{i_{60}}$$

Согласно действующим правилам, коэффициент абсорбции для неувлажненной изоляции при температуре 10–20 °С должен быть не менее чем 1,3. Для увлажненной изоляции коэффициент абсорбции близок к единице.

# Электропроводность



**объемная**



**поверхностная**

обусловлена присутствием на поверхности диэлектрика влаги и различных загрязнений.

Поверхностная электропроводность тем ниже, чем меньше полярность вещества, чем чище поверхность диэлектрика и чем лучше она отполирована

Наиболее высокими значениями поверхностного сопротивления обладают неполярные диэлектрики, поверхность которых не смачивается водой (парафин, полиэтилен, фторопласт-4 – гидрофобные).

**Удельное объемное сопротивление  $\rho$**  численно равно сопротивлению куба с ребром в 1 м, мысленно выделенного из исследуемого материала, если ток проходит через две противоположные грани этого куба; выражают в Ом·м;  $1 \text{ Ом}\cdot\text{м} = 100 \text{ Ом}\cdot\text{см}$

В случае плоского образца материала при однородном поле удельное объемное сопротивление рассчитывают по формуле

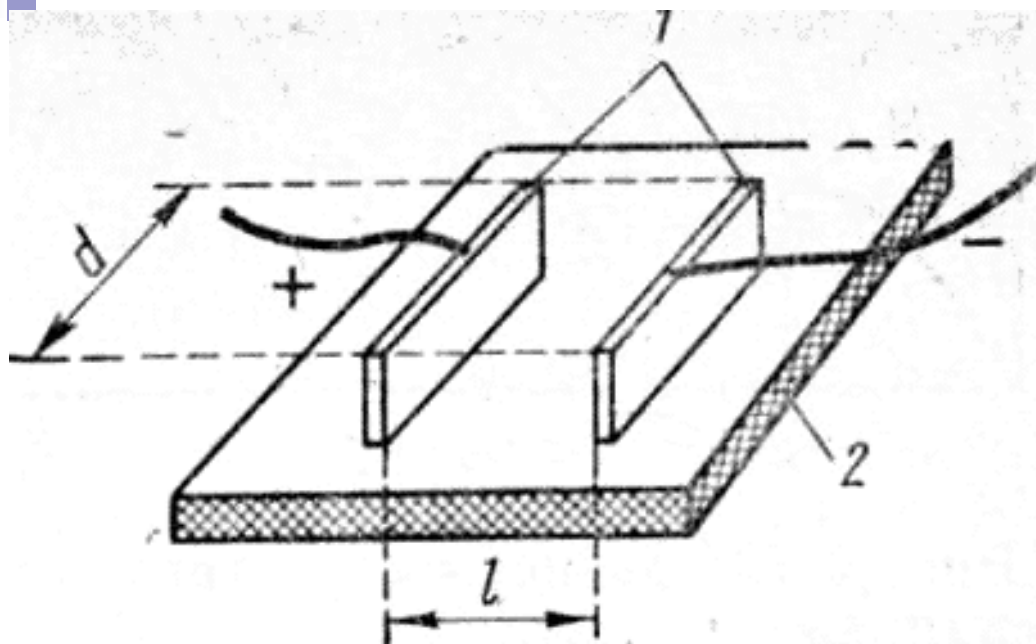
$$\rho = R \frac{S}{h},$$

$R$  – объемное сопротивление, Ом;  $S$  – площадь электрода, м<sup>2</sup>;  $h$  – толщина образца, м.

**Удельное поверхностное сопротивление  $\rho_s$**  численно равно сопротивлению квадрата (любых размеров), мысленно выделенного на поверхности материала, если ток проходит через две противоположные стороны этого квадрата (выражают в Ом):

$$\rho_s = R_s \frac{d}{l},$$

$R_s$  – поверхностное сопротивление образца материала между параллельно поставленными электродами шириной  $d$ , отстоящими друг от друга на расстоянии  $l$



Эскиз размещения электродов (1) на поверхности образца из электроизоляционного материала (2) при измерении  $\rho_s$

Произведение сопротивления изоляции диэлектрика конденсатора на его емкость называют **постоянной времени** конденсатора:  $\tau_0 = R_{из} C$

Удельная объемная проводимость

$$\gamma = \frac{1}{\rho}$$

Удельная поверхностная проводимость

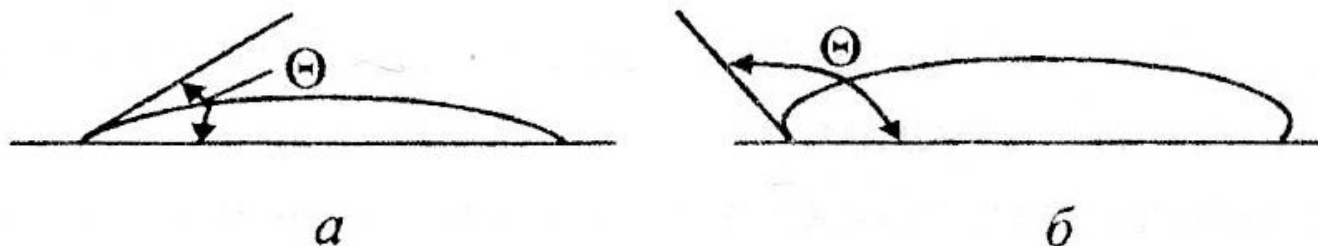
$$\gamma_s = \frac{1}{\rho_s}$$

Полная проводимость твердого диэлектрика, соответствующая его сопротивлению  $R_{из}$ , складывается из объемной и поверхностной проводимостей.

Основной причиной появления поверхностной проводимости является влага, оседающая на поверхности диэлектрика.

Поверхность диэлектрика может быть смачиваемой, если угол  $\Theta < \pi/2$  и называется **гидрофильной**.

Поверхность может быть несмачиваемой, если угол  $\Theta > \pi/2$  и называется **гидрофобной**



Расположение капли воды на смачиваемой (а) и несмачиваемой (б) поверхности диэлектрика

# ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

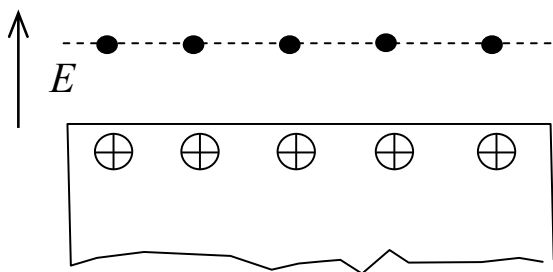
*Эмиссия* – это испускание электронов твердым телом, осуществляемое путем подведения к телу энергии от внешнего источника.

Работа выхода электронов

$$\chi = W_0 - W_F, \text{ эВ}$$

$W_0$  – энергия электрона в свободном пространстве вблизи поверхности катода;  $W_F$  – энергия уровня Ферми электронов в материале катода.

Величина работы выхода  $\chi$  для различных материалов составляет 2...5 эВ.



Образование двойного электрического слоя при эмиссии электронов из катода

Вблизи поверхности катода образуется *двойной электрический слой*, образующий тормозящее электрическое поле  $E$  для электронов, вылетающих с поверхности катода.

Сила  $F_{\text{д.э.с.}}$ , с которой тормозящее поле  $E$  действует на электроны, равна  $F_{\text{д.э.с.}} = qE$ .



При удалении от поверхности тела на электрон действует тормозящая *сила зеркального изображения*

$$F_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r^2}$$

$r$  – расстояние от поверхности, м;  $\epsilon_0=0,086 \cdot 10^{-10}$  Ф/м– электрическая постоянная.

Это кулоновская сила, возникающая между удаляющимся электроном и наведенным в теле катода зеркально расположенным положительным электрическим зарядом, быстро убывает с увеличением расстояния  $r$  от поверхности катода.

В качестве материала катода часто используют материалы с небольшой работой выхода, такие, как цезий, барий, торий, рений.

# ВИДЫ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ

## ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ

Электронная эмиссия, возникающую в результате нагрева

Концентрация свободных электронов в металлах достаточно высока, поэтому даже при средних температурах вследствие распределения электронов по скоростям (по энергии) некоторые электроны обладают энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера на границе металла. С повышением температуры число электронов, кинетическая энергия теплового движения которых больше работы выхода, растет, и явление термоэлектронной эмиссии становится заметным.

Плотность тока термоэлектронной эмиссии

$$j_e = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\chi}{kT}\right) \approx 10 \dots 150 \text{ А/см}^2$$

$\chi$  – работа выхода, эВ;  $k=8,6 \cdot 10^{-5}$  эВ/К – постоянная Больцмана;  $A_0=10^3 \dots 3 \cdot 10^4$  А/(м·К)<sup>2</sup> – константа Ричардсона;  $T$  – абсолютная температура, К.

## ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Эмиссия электронов из вещества под действием падающего на его поверхность излучения, испускание электронов под действием света, рентгеновского излучения.

Эффект фотоэлектронной эмиссии наблюдается, когда энергия падающих квантов электромагнитного излучения больше работы выхода электронов  $\chi$  из материала катода

$$h\nu > \chi$$

$h=4,13 \cdot 10^{-15}$  эВ·с – постоянная Планка;  $\nu \approx 10^{14} \dots 10^{15}$  Гц – частота электромагнитного излучения.

Пороговая энергия фотоэлектронной эмиссии определяется из выражения  $h\nu_{\text{кр}} = \chi$ , где  $\nu_{\text{кр}}$  – пороговая частота фотоэлектронной эмиссии (известная, как красная граница фотоэффекта).

## АВТОЭЛЕКТРОННАЯ (ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ)

Эмиссия, происходящая под действием сильного электрического поля  $E$ , воздействующего на поверхность катода. Дополнительная энергия электронам твёрдого тела при этом не сообщается, но за счёт изменения формы потенциального барьера они приобретают способность выходить в вакуум.

Туннелирование электронов сквозь потенциальный барьер на поверхности тела. Такое туннелирование становится возможным за счёт искривления потенциального барьера при приложении внешнего поля. При этом появляется область пространства вне тела, в которой электрон может существовать с той же энергией, которой он обладает, находясь в теле. Таким образом, автоэлектронная эмиссия обусловлена волновыми свойствами электронов.

Автоэмиссия существенно зависит от поля и работы выхода и слабо зависит от температуры.

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ

Ионизирующие факторы: ультрафиолетовое излучение, космические лучи, радиоактивное излучение земли.

Уравнение баланса частиц

$$Nd = \beta n_0^2 d + \frac{j}{q}$$

В области очень слабых полей  $E < E_1$  основную роль играет рекомбинация ионов. При этом

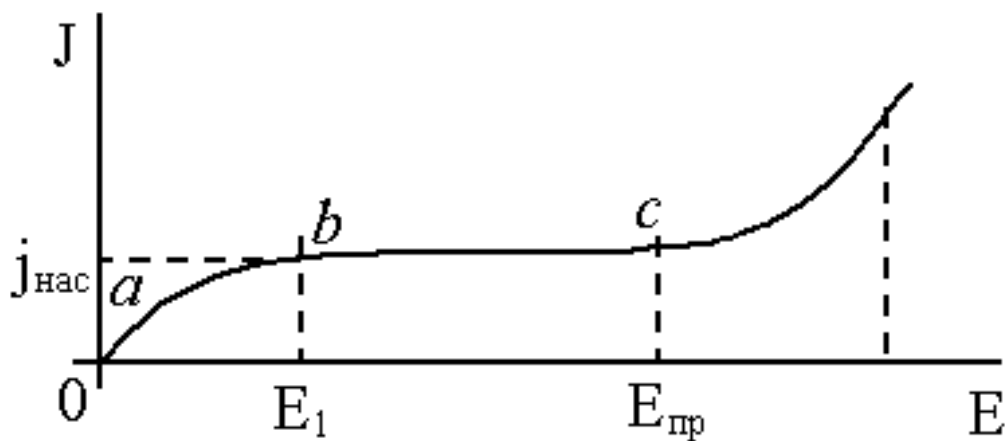
$$N \approx \beta n_0^2$$

где  $\beta$  – коэффициент рекомбинации  $\approx 10^{-6} \text{см}^{-3}$ ;  $n_0$  – равновесное количество ионов:

$$n_0 = \sqrt{\frac{N}{\beta}}$$

Плотность тока  $j = qn_0 v_{др} = qn_0 (\mu_+ + \mu_-) E = q \sqrt{\frac{N}{\beta}} (\mu_+ + \mu_-) E,$

$v_{др}$  – скорость дрейфа,  $\mu_+$  и  $\mu_-$  – подвижности соответственно положительных и отрицательных ионов.



Вольтамперная характеристика газового промежутка:  $E_1$ ,  $E_2$  – слабое поле,  $E > E_2$  – сильное поле

В случае более сильного поля ( $E_1 < E < E_2$ ) главную роль играет уход ионов на электроды. Плотность тока не зависит от поля  $E$ , то есть достигает насыщения:  $j = j_{\text{нас}} = qNd$ . При  $d = 1 \text{ см}$   $j = j_{\text{нас}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10 \sim 10^{-18} \text{ А/см}^2$ .

При  $E > E_2$  ток нарастает за счет ударной ионизации. Но это уже область сильных полей.

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

В неполярных жидкостях (например трансформаторное масло) электропроводность определяется косвенными причинами, в основном — примесями (молекулы воды, растворенные газы).

Путем очистки жидкостей от газов, влаги  $\gamma$  уменьшается (в основном для случая переменного напряжения). На постоянном напряжении происходит истощение примесей, и проводимость носит электронный характер. При  $\gamma = 10^{-16} - 10^{-17} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  определяющую роль играют космические лучи и радиоактивное излучение земли.

## Электропроводность трансформаторного масла

Очистка	$\gamma, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$
Техническая	$10^{-10} - 10^{-12}$
Тщательная	$10^{-13} - 10^{-15}$

В случае полярных жидкостей основным источником заряженных частиц является отрыв ионов (диполей) от полярной молекулы.

## Электропроводность различных жидкостей

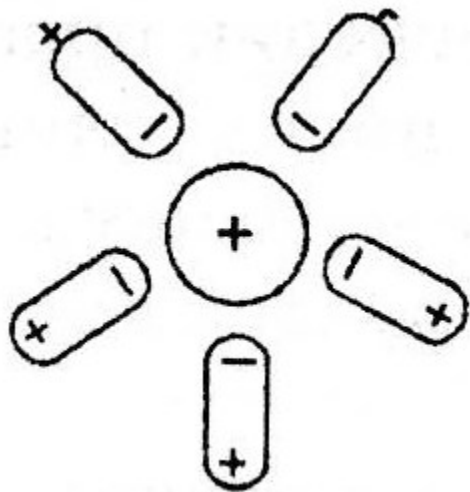
Жидкость	$\varepsilon$	$\gamma, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$
Трансформаторное масло	2,2	$10^{-10}\text{--}10^{-15}$
Касторовое масло	4,6	$10^{-10}\text{--}10^{-12}$
Этиловый спирт	33	$10^{-6}\text{--}10^{-4}$

## Подвижность различных ионов

Вид иона	$\text{H}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$		$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$
Подвижность иона, $10^{-8} \text{ м}^2/\text{Вс}$	83,6	6,6	4,4	16,7	7,0	6,2



Ион в неполярной жидкости поляризует окружающие молекулы, которые облепляют ион – **сольватная оболочка**.



Ион с сольватной оболочкой в жидкости

Сольватная оболочка значительно снижает подвижность ионов, которая составляет  $10^{-8} \text{ м}^2/\text{Вс} = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вс}$ .

Удельная проводимость любой жидкости в значительной степени зависит от температуры. С увеличением температуры в результате уменьшения вязкости возрастает подвижность ионов и может увеличиваться степень тепловой диссоциации.

Эти факторы влияют на увеличение удельной проводимости:

$$\gamma = A \exp(-a/T)$$

$A$  и  $a$  – постоянные, характеризующие материал.

**В неполярных и слабополярных жидкостях** носителями заряда в основном являются ионы, возникающие при диссоциации молекул примесей.

**Степень диссоциации** (отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул жидкости) зависит от химической природы примесей, концентрации и диэлектрической проницаемости. Степень диссоциации возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости.

**Собственная ионная электропроводность** наблюдается при диссоциации молекул жидкости с ионным характером связи.

**Электронная электропроводность** может наблюдаться в сильных полях при эмиссии электронов с катода в тщательно очищенных от примесей жидкостях.

**Молионная электропроводность** характерна для коллоидных растворов, например для многих электроизоляционных лаков в неотвержденном состоянии, содержащих мелкодисперсный наполнитель, пигмент и др. Знак заряда частицы будет положительным, если диэлектрическая проницаемость частиц больше диэлектрической проницаемости растворителя и наоборот. Такие заряженные частицы называют **молионами**.

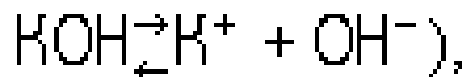
Для неполярных жидкостей (бензол, трансформаторное масло)  $\rho > 10^{10} - 10^{13} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , для слабополярных (совол, касторовое масло)  $\rho = 10^8 - 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , для сильнополярных (дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон)  $\rho = 10^3 - 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

Закон Ома в жидкостях нарушается в сильных полях. Возможные причины: диссоциация молекул жидкости, приводящая к резкому росту концентрации ионов; увеличение подвижности ионов; автоэлектронная эмиссия электронов с катода в тщательно очищенных жидкостях.

Диссоциация (*от лат. dissociatio — разделение, разъединение*) процесс, заключающийся в распаде молекул на несколько более простых частиц — молекул, атомов, радикалов или ионов.

Термическая диссоциация, происходящая при повышении температуры, например,  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ,

Электролитическая диссоциация, происходящая при растворении электролитов (расщепление молекул электролитов на ионы, например



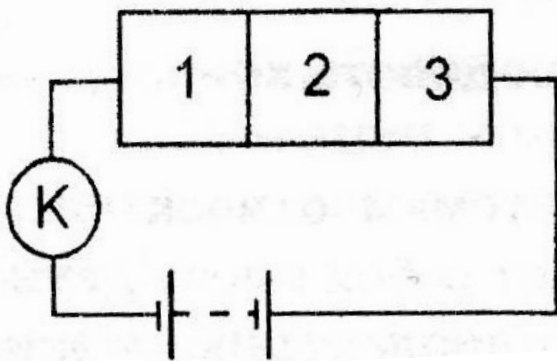
Фотохимическая диссоциация, наблюдающаяся при действии света (например,  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$ , где  $h\nu$  — квант света).

Степень диссоциации – отношение числа распавшихся молекул к общему числу молекул

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Для твердых диэлектриков, наиболее характерна **ионная** электропроводность.

Схема опыта Тубандта



1, 2, 3 — таблетки одного и того же диэлектрика, 2 — таблетка, указывающая на возможную роль испарения.

В кулонометре выделится количество серебра  $\Delta G_{\text{Ag}} = NA_{\text{Ag}}$ , где  $N$  — количество протекших электрических зарядов,  $A_{\text{Ag}}$  — вес атома серебра.

$$\Delta P = P_1 - P_1' = P_3' - P_3$$

где  $P_1, P_1'$  — вес первой таблетки до опыта и после опыта,  $P_3', P_3$  — вес третьей таблетки после опыта и до него.

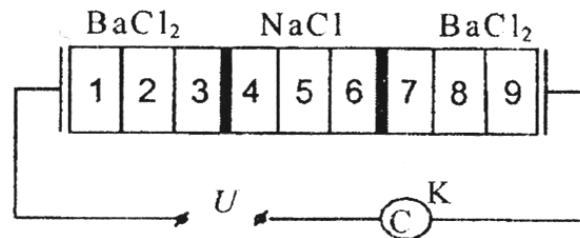
Числа переноса:  $t_+$  – доля заряда, перенесенная положительными зарядами,  $t_-$  – доля заряда, перенесенная отрицательными зарядами

$$\Delta P = Nt_+A_+ - Nt_-A_- = \frac{\Delta G_{Ag}}{A_{Ag}}(t_+A_+ - t_-A_-),$$

отсюда 
$$\frac{\Delta P}{\Delta G_{Ag}} = t_+ \frac{A_+ + A_-}{A_{Ag}} - \frac{A_-}{A_{Ag}},$$

$$t_+ = \left( \frac{\Delta P}{\Delta G_{Ag}} + \frac{A_-}{A_{Ag}} \right) \frac{A_{Ag}}{A_+ + A_-}$$

где  $A_{Ag}$ ,  $A_+$ ,  $A_-$  — веса соответствующих атомов (их значения могут быть замеи



К определению чисел переноса в кристалле NaCl  
(метод Тубандта)

Методом определения подвижности заряженных частиц в твердом диэлектрике является метод, основанный на известном соотношении **Нернста-Эйнштейна**, которое справедливо для многих случаев (например, для случая ионизованного газа). Это соотношение выглядит так:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{T}$$

где  $\mu$  – подвижность,  $\text{см}^2/\text{Вс}$ ,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $q$  – единичный заряд (если одновалентные ионы),  $T$  – температура, эВ.

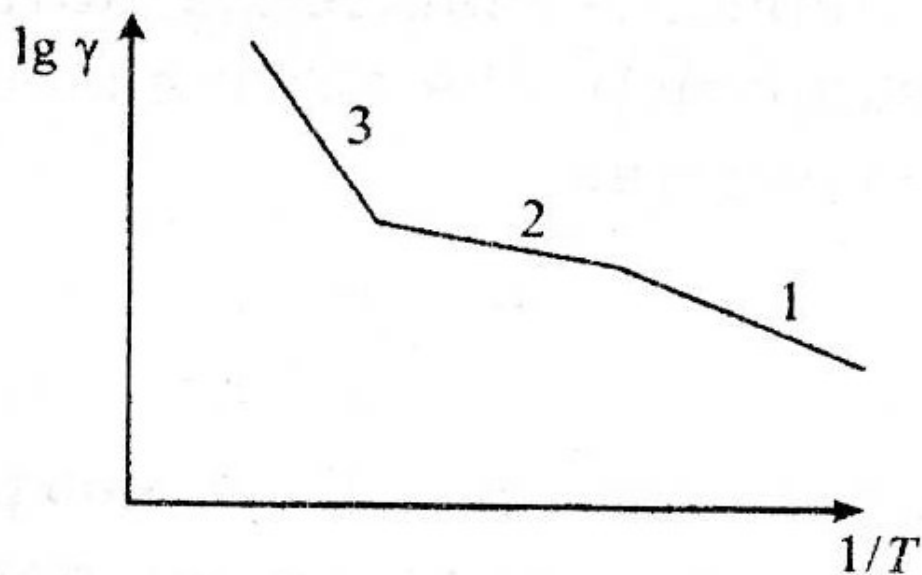
**Механизм электропроводности кристаллов - по Шоттки**, при котором дефекты образуются в результате удаления равного числа анионов и катионов из нормальных узлов решетки, и помещений их в новые узлы на внешних и внутренних поверхностях кристалла.

Для многих ионных кристаллов удельная электропроводность экспоненциально зависит от температуры

$$\gamma = q n \mu \approx \gamma_0 \exp(-W_a / kT)$$

$W_a = W/2 + U$ , а  $W = W_f$  или  $W = W_\delta$  - энергия образования дефектов по Френкелю или по Шоттки в зависимости от типа дефектов,  $U$  - энергия активации перемещения ионов, меньшая  $W$ .

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЩГК



Зависимость  $\lg \gamma$  от обратной температуры для ЩГК