

## ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СВЕЖИХ СКОЛОВ КРИСТАЛЛОВ СЛЮДЫ

М. С. МЕЦИК

### Методика

При изучении электрических свойств слюд нами обнаружено явление необычайно высокой поверхностной электропроводности свежих сколов кристаллов слюды. С течением времени последняя необратимо уменьшается, постепенно принимая более или менее стабильное значение.

Для изучения электропроводности использовалась гальванометрическая и электрометрическая схемы. Чувствительность схем по электропроводности была  $10^{-12} \div 10^{-13} \Omega^{-1}$ . Использовались 3 типа электродов.

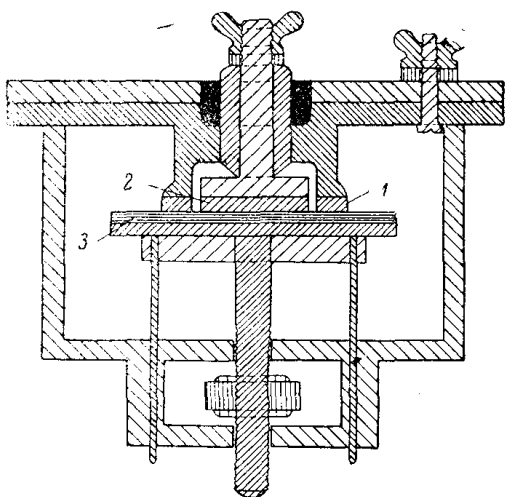


Рис. 1. Кольцевые металлические полированные электроды. 1,2 — электроды, 3 — образец.

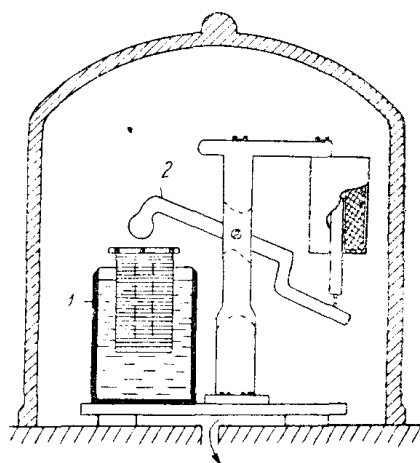


Рис. 2. Вакуумный колпак с электродами и устройством для расщепления кристалла. 1 — электроды, 2 — электромагнитный молоток для расщепления кристалла.

1. Платиновые пластинки шириной 15 мм, прижимаемые с помощью винтов к поверхности исследуемого кристалла. Расстояние между электродами равнялось 5—10 мм, изоляция янтарная.

2. Кольцевые металлические полированные электроды диаметром 16,0—17,5 мм, к которым винтом прижималась плоская пластинка с наложенным на нее образцом слюды. Центральный электрод смонтирован на кварце.

3. При расщеплении кристаллов слюды в контролируемой среде, под герметизированный стеклянный колпак помещались ртутные электроды, разрез которых представлен на рис. 1.

Плексиглазсовая прямоугольная коробка разделялась клинообразной перегородкой на два изолированных друг от друга отсека, заполненных ртутью, контактирующей с поверхностями расщепляемого кристалла.

В средней части перегородки приклеены узкие клинья, препятствующие прижиму листков слюды к перегородке.

Надщепленный кристалл слюды прямоугольной формы накаливается на острие перегородки и с помощью электромагнитного устройства, представленного на рис. 2, расщепляется до торцовой обоймы. По току вычислялась удельная поверхностная электропроводность. Величина измеренной таким образом электропроводности с пластинчатыми электродами являлась приближенной, так как не учитывалось рассеяние поля между электродами (погрешность составляла 5–10%).

Такая систематическая ошибка на характере закономерностей изменения поверхностной электропроводности не сказывается.

### Понижение электропроводности свежих сколов кристаллов слюды (естественный спад)

После расщепления кристаллов слюды на свежие поверхности сразу накладывались электроды. К электродам через известные промежутки времени подводилось напряжение на момент отсчета тока по прибору (примерно от 2 до 10 сек). Опыты показали, что поверхностная электропроводность свежих сколов кристаллов слюды довольно закономерно уменьшается с течением времени.

Уменьшение (спад) электропроводности в естественных условиях происходит особенно быстро в начальный период, затем оно несколько замедляется, и электропроводность, постепенно понижаясь, достигает „стабильного“ значения иногда через 2–3 суток.

Т а б л и ц а 1

Величина начальной и „стабильной“ электропроводности для разных слюд

№ пп.	Вид слюды	Удельная поверхностная электропроводность в обратных омах. 10 <sup>11</sup>			
		начальная		„стабильная“	
		среднее значение	разброс для разных кристаллов от—до	среднее значение	разброс для разных кристаллов от—до
1	Мусковит мамский	9,0	20÷8	0,2	0,3÷0,1
2	Флогопит Слюдянский	25,0	30÷15	1,0	2,0÷0,5
3	Флогопит Алданский	40,0	60÷30	1,5	2÷0,6

В табл. 1 приведены величины начальной и „стабильной“ поверхностной электропроводности для некоторых слюд при обычных комнатных условиях.

Видно, что начальная электропроводность для кристаллов мусковита меньше, чем для кристаллов флогопита в несколько раз и уменьшается при комнатных условиях в десятки раз.

Опыты показали, что начальная и „стабильная“ электропроводность пластинок, отколотых от одного и того же кристалла при одинаковых условиях, практически, мало меняется для разных пластинок.

Две поверхности вновь образовавшиеся при расколе кристалла, обладают одинаковой электропроводностью при равных условиях испытания

и в электрическом отношении являются подобными (зеркально-симметричными).

Спад электропроводности существенно зависит от обстановки раскола кристалла и условий, при которых он исследуется (влажности давления и температуры воздуха, приложенного напряжения).

Типичные кривые естественного необратимого спада поверхностной электропроводности для кристаллов мусковита и флогопита при температуре 20°C, давлении 725 мм Нг и влажности 40—70% представлены на графиках рис. 3 в координатах  $\lg$  проводимости, время. Из графиков видно, что электропроводность образцов понижается с течением времени по комбинированному экспоненциальному закону.

Через несколько секунд после расщепления спад проводимости  $\sigma$  со временем  $t$  с достаточной степенью точности можно представить в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\alpha_1 t}, \quad (1)$$

здесь  $\alpha_1$  — постоянная, зависящая от условий расщепления и обстановки спада. Процесс (1) заканчивается при естественном спаде за время от нескольких секунд до часа и более, в зависимости от влажности воздуха и др. обстоятельств. Затем электропроводность уменьшается значительно медленнее, ее изменение описывается также законом

$$\sigma = \sigma_2 e^{-\alpha_2 t} \quad (2)$$

$\alpha_2$  меньше  $\alpha_1$ . Процесс (2) длится иногда десятки часов. Примерные характеристики спада проводимости у различных слюд при комнатных условиях представлены в табл. 2.

Таблица 2

Средние характеристики „естественного спада“ проводимости свежих сколов кристаллов слюды при  $T = 20^\circ\text{C}$

№ пп.	Вид слюды	Начальная электропроводность $\sigma \cdot 10^{10} \Omega^{-1}$	$\sigma_2 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1}$	$\alpha_2 \cdot 10^6 \text{ сек}$
1	Мусковит мамский	1,0	0,5	7,0
2	Флогопит Алданский	10,0	2,0	13,0
3	Флогопит Слюдянский	3,0	0,5	11,0

### Закон Ома для необратимой поверхностной электропроводности

На рис. 4 представлена зависимость электропроводности от напряженности поля для кристаллов мусковита и флогопита.

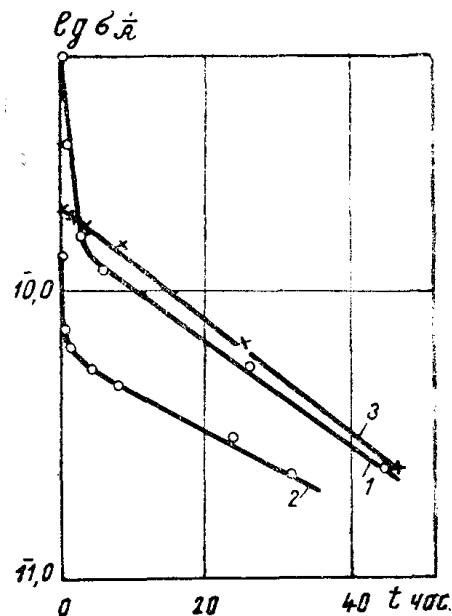


Рис. 3. Зависимость электропроводности свежих сколов кристаллов слюды от времени (естественный спад).

Из графиков видно, что токи на свежесколотых поверхностях кристаллов слюды не подчиняются закону Ома уже при сравнительно небольших напряженностях поля.

Для кристаллов флогопита закон Ома выполняется лишь до полей предельной напряженности порядка 500 в/см для мусковита—1200 в/см.

При более сильных полях наблюдаются отступления от закона Ома, согласующиеся с пулевской [1] закономерностью.

С той же степенью точности удовлетворяется в исследованном интервале полей и формула Я. И. Френкеля [2]. При полях больших, чем

указано на графиках рис. 5, проводимость начинала уменьшаться.

В дальнейшем все исследование необратимого спада поверхностной электропроводности проводилось лишь при полях, для которых закон Ома удовлетворялся.

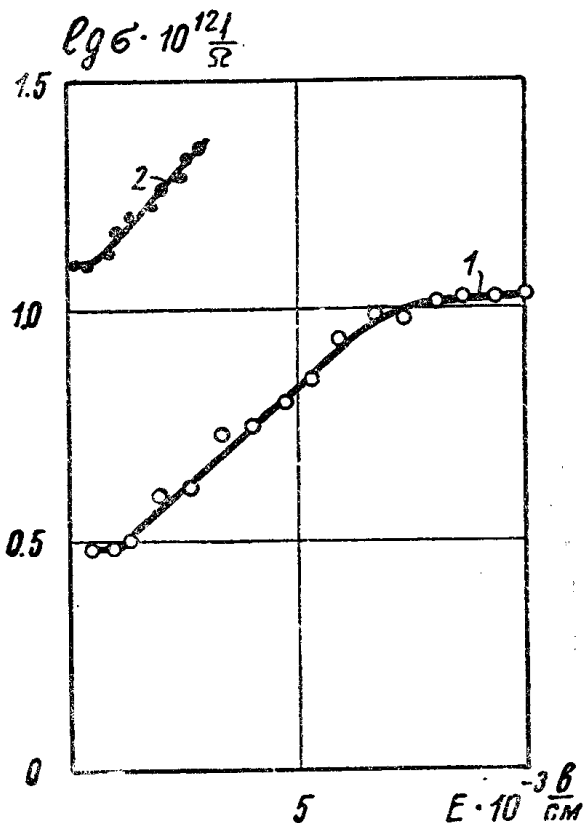


Рис. 4. Зависимость поверхностной электропроводности свежих сколов кристаллов слюды от напряженности поля. 1—мусковит, 2—флогопит.

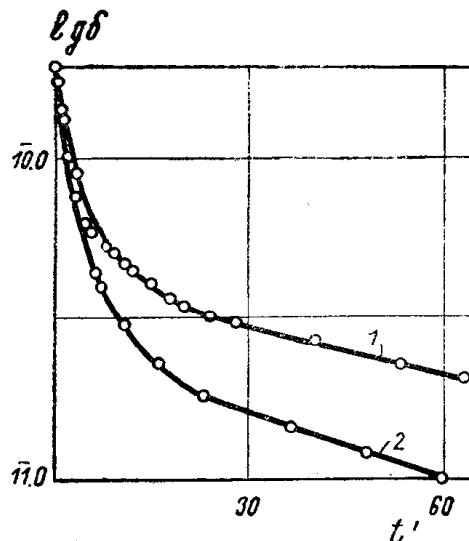


Рис. 5. Изменение поверхностной электропроводности под действием постоянного приложенного поля. 1 —  $E = 300$  в/см, 2 —  $E = 600$  в/см

### Понижение электропроводности свежих сколов при постоянно приложенном напряжении (спад под напряжением)

Если напряжение постоянно приложено к электродам, то поверхностная электропроводность понижается с течением времени значительно быстрее, чем в естественном спаде. Явление высоковольтной поляризации для токов, отличных от стабильных, практически не обнаруживалось.

Спад проводимости под напряжением для кристаллов флогопита представлен на рис. 5.

Временной спад под напряжением идет значительно быстрее естественного, причем первая и вторая части кривой спада обычно имеют вид

двух экспонент с медленно падающей крутизной по мере уменьшения проводимости.

Часто это изменение наклона кривых в период спада настолько мало, что при небольших промежутках времени наблюдения кривая спада в полулогарифмических координатах представляется в виде ломаной прямой.

Излом обычно происходит через несколько минут после начала спада. Величины типичных характеристик спада проводимости под напряжением при  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 725 \text{ мм Hg}$  для разных слюд приведены в табл. 3, из которой видно, что электропроводность мусковитов уменьшается быстрее, чем электропроводность флогопитов примерно в два раза. С повышением напряженности поля спад в электропроводности в известных пределах ускоряется.

Таблица 3

Средние характеристики спада проводимости свежих сколов кристаллов слюды при постоянно приложенном поле  $T = 20^{\circ}\text{C}$

№ пп	Вид слюды	Электропроводность		$\alpha_2 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{сек}}$
		$\sigma_1 \cdot 10^{11}$	$\sigma_2 \cdot 10^{11}$	
1	Мусковит мамский	9,0	5,0	8,0
2	Флогопит Слюдянский твердый	14,0	3,0	4,0
3	Флогопит Слюдянский мягкий	24,0	13,0	4,0
4	Флогопит Алданский	45,0	32,0	5,0

### Спад электропроводности свежих сколов кристаллов при разных температурах

Установлено, что с повышением температуры кристалла слюды спад электропроводности ускоряется; наклон полулогарифмической кривой спада сильно возрастает.

При температурах кристалла, близких к  $100^{\circ}\text{C}$ , необратимые явления на поверхности совсем не наблюдаются.

Графики спада электропроводности кристаллов мусковита при постоянно-приложенном напряжении для разных температур представлены на рис. 6.

Из них видно, что коэффициент  $\alpha_2$  в показателе степени закона спада сильно зависит от температуры кристалла.

В табл. 4 приведены величины коэффициента  $\alpha_2$  для двух образцов мусковита при разных температурах спада.

По материалам табл. 4 построены графики рис. 7, показывающие наличие линейной связи между  $\lg \alpha_2$  и  $\frac{1}{T}$ .

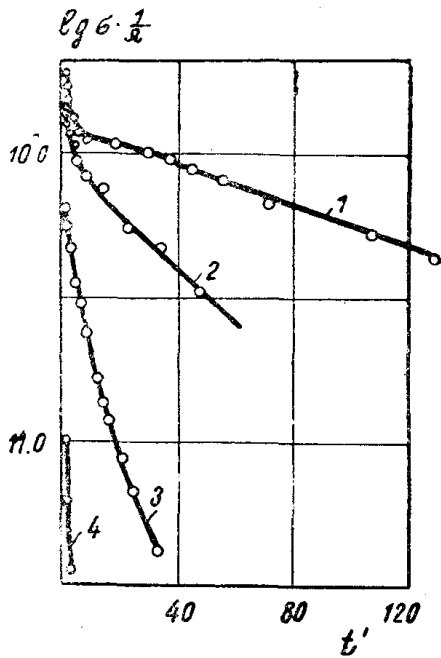


Рис. 6. Кривые спада поверхностной проводимости свежих сколов кристаллов слюды при разных температурах °К.

1 — 303°, 2 — 315°, 3 — 328°, 4 — 358°

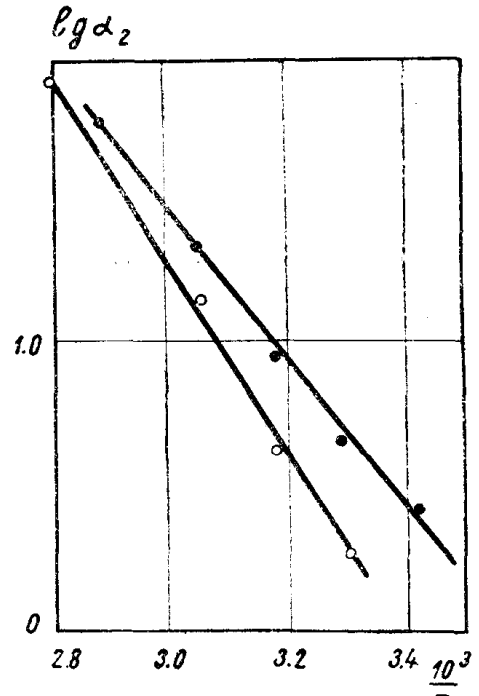


Рис. 7. Зависимость характеристики скорости спада проводимости— $\alpha_2$  от температуры  $T$  для 2 образцов кристаллов мусковита.

Таблица 4  
Зависимость показателя экспоненты от температуры

№ образца	$T^{\circ}\text{K}$	$\alpha_2 \cdot 10^4$
1	293	2,7
	303	4,2
	315	7,7
	328	20,8
	348	55
	естеств. спад	0,07
2	303	1,9
	315	4,2
	328	14,0
	358	80

## Влияние влажности воздуха на проводимость свежих сколов кристаллов слюды

Опыты выполнялись под вакуумным колпаком.

Влажность задавалась эталонными растворами серной кислоты с выдержкой не менее 12 часов. Проводимость свежих поверхностей кристаллов слюды также сильно зависит от влажности, изменяясь с последней на несколько порядков. При этом между относительной влажностью и  $\lg \sigma$  существует зависимость, близкая к линейной (рис. 8).

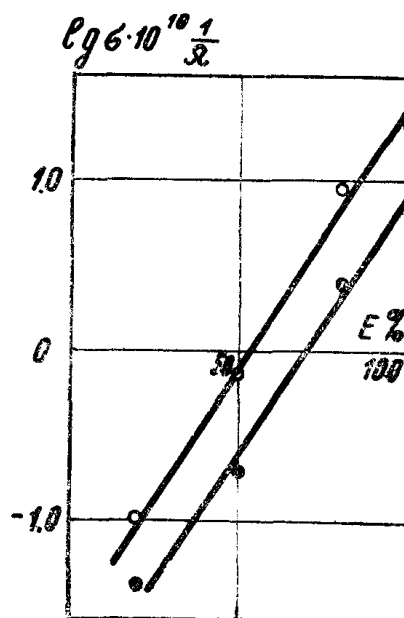


Рис. 8. Зависимость поверхностной электропроводности свежих сколов от относительной влажности воздуха при  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

1 — начальная проводимость,  
2 — проводимость через 2 часа после раскола.

Временный спад проводимости с уменьшением влажности несколько ускоряется. При малых влажностях это влияние становится практически незаметным.

В воздухе, осушенном серной кислотой, поверхностная проводимость в пределах чувствительности установки ( $10^{-12} \text{ } \Omega^{-1}$ ) не обнаруживалась.

### Дополнительные опытные факты о необратимой проводимости

С целью выяснения природы вышеизложенных необратимых электрических явлений, наблюдаемых на поверхности свежесколотых кристаллов слюды, нами было проделано еще несколько опытов, описание которых приводится ниже.

Опыт 1. Как известно, кристалл слюды состоит из сросшихся между собою элементарных листков толщиной в  $10 \text{ \AA}$ .

Можно было бы предположить, что вышезамеченные явления имеют место и на всех внутренних, не обнаженных расщеплением плоскостях спайности.

Для проверки этого предположения в толстом кристалле слюды высверливались две канавки глубиной около  $1 \text{ мм}$ , отстоящие друг от друга на расстоянии, равном расстоянию между электродами при изучении поверхностных токов.

В канавки заливалась ртуть, к которой прижимались металлические электроды, применявшиеся при изучении поверхностной проводимости.

При этом принимались меры для осуществления надежного контакта ртути со слюдой. Измеренная таким образом электропроводность вдоль внутренних плоскостей спайности кристалла слюды оказалась в несколько раз меньше поверхностной, хотя в проводимости участвовало огромное число внутренних плоскостей спайности кристалла ( $10^6$ ).

Необратимых явлений не обнаружилось. Ток с течением времени уменьшался по закону, близкому к гиперболическому, но при снятии напряжения проводимость восстанавливалась снова, т. е. наблюдалось обычное явление высоковольтной поляризации.

Следовательно, необратимые электрические явления, возникающие на свежих поверхностях кристаллов слюды, обусловлены только процессом расщепления.

Опыт 2. Если взять свежесколотую пластинку слюды и помыть половину ее поверхности дистиллированной водой, оставляя нетронутой другую половину, а затем слегка посушить ее, удалив остатки видимой влаги, то можно обнаружить следующее:

1) электропроводность мытой части поверхности близка к „стабильной“.

2) электропроводность невымытой части поверхности близка к электропроводности свежего скола. Этот опыт приводит нас к выводу, что нестабильная повышенная поверхностная электропроводность свежих сколов кристаллов слюды может быть устранена мытьем их поверхности.

Опыт 3. Если поверхностную проводимость кристалла слюды довести до стабильного значения, а затем капнуть на поверхность пластинки между электродами каплю дистиллированной воды, то проводимость не изменяется или получает незначительный прирост. Введение же капли воды на поверхность пластинки, проводимость которой не понижалась до стабильной, вызывает значительный прирост проводимости.

Опыт 4. Подогрев снизу пластинки слюды, зажатой между электродами, вызывает быстрое уменьшение ее электропроводности. При охлаждении пластинки электропроводность частично восстанавливается.

Подобные явления не наблюдаются, если перед этим пластинка подвергалась сушке при температуре около  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 30—60 минут. Если сушка продолжалась несколько минут, то в начале величина проводимости незначительна, но затем она возрастает со временем в течение 1—2 минут и после этого начинает уменьшаться как обычно.

Опыт 5. Если в момент расщепления кристалла слюды в надкол ввести каплю жидкости, не дающей электролитов, например, бензола, то никакой необратимой поверхностной проводимости не наблюдается.

Таким образом, опыты 3, 4, 5 приводят к заключению, что весьма существенным условием возникновения поверхностной электропроводности свежих сколов кристаллов слюды является наличие электролитной водной среды на их поверхности. Для поверхностной электропроводности не свежих сколов кристаллов слюды это убедительно было доказано в опытах Гохберга [3], Семенова и Чиркова [4,5].

### **Влияние давления воздуха и паров воды на проводимость свежих сколов кристаллов слюды**

Кристаллы слюды расщеплялись при атмосферном давлении, во влажном воздухе. Затем давление ступенями понижалось до 10—30 мм Hg с выдержкой на каждой ступени в 15, 30 сек. Пока давление оставалось неизменным проводимость сохранялась практически постоянной, но уменьшалась при понижении давления.

Автор имеет данные о зависимости проводимости от давления, из которых видно, что проводимость уменьшается с уменьшением давления влажного воздуха. При впуске воздуха проводимость восстанавливалась, но не



достигала первоначальной величины. Картина явления повторялась при повторных уменьшениях давления. Так как в воздухе обезвоженном серной кислотой и хлористым кальцием проводимость свежих сколов не обнаруживалась, то изменение проводимости с давлением можно приписать лишь изменению парциального давления паров воды в воздухе. Как видно из рис. 9, между  $\lg$  и величиной, обратной давлению воздуха, существует линейная связь в довольно широких пределах.

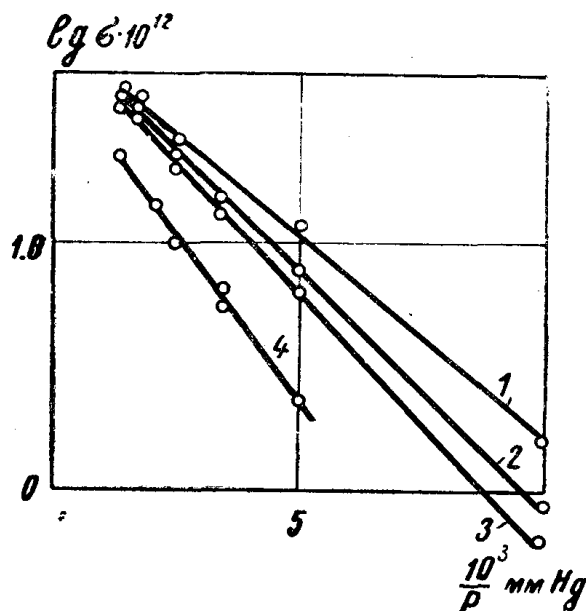


Рис. 9. Зависимость начальной проводимости от давления влажного воздуха.  $E = 60\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . 1—2 — 3—4 — последовательность откачек воздуха после расщепления кристалла.

Вышеописанные опыты убедительно показывают, что поверхностная электропроводность свежих сколов кристаллов слюды связана с адсорбцией паров воды из окружающего воздуха. Выдержка расщепленного кристалла слюды в течение 20—30 минут при давлении воздуха в 10 мм Нг ( $P_{\text{H}_2\text{O}} < 0,1$  мм Нг) устраняет вышеописанные явления на его поверхности. Это можно объяснить тем, что вакуумирование вызывает необратимое понижение адсорбционной активности свежих поверхностей кристаллов слюды.

### Зависимость „стабильной“ поверхностной электропроводности от температуры

Кристалл слюды, длительное время пребывавший во влажном воздухе, обнаруживает определенную поверхностную электропроводность, зависящую от его температуры и влажности воздуха. Эту электропроводность в отличие от электропроводности свежих сколов мы называем „стабильной“. Для выяснения природы „стабильной“ электропроводности было изучено ее изменение с температурой. Опыт ставился следующим образом.

На образец слюды накладывались электроды, прогретые до определенной температуры. Когда образец принимал температуру электродов, на него подавалось напряжение. В начальный момент проводимость была максимальной. Затем она быстро уменьшалась и примерно через минуту

достигала предела чувствительности установки ( $5 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1}$ ). Исследования проводились в интервале температур  $18-85^\circ\text{C}$ . Высший предел температур ограничивался чувствительностью установки.

Результаты измерений для двух образцов мусковитов представлены на рис. 10 в виде графиков в координатах: логарифм проводимости — обратная температура. Видно, что между этими величинами существует линейная зависимость.

### Обсуждение результатов опытов и их теоретическая интерпретация

Вышеописанные закономерности могут быть объяснены на основе представления о возникновении на поверхности свежесколотых кристаллов слюды проводящей водной пленки.

Ее возникновение, несомненно, связано со структурными особенностями кристаллов слюды.

Впервые представления о строении кристаллов слюды высказаны Г. В. Вульфом [6]. Работами Вульфа, а затем Моугена, Паулинга, Джексона и Веста [7] структура кристаллов слюды была изучена достаточно полно.

Кристаллы слюды состоят из двойных кремне-кислородных тетраэдрических слоев, соединяющихся между собой через ионы калия. В калиевом слое связь листков обусловлена силами взаимодействия ионов и калия, и кислорода, значительно меньшими сил, действующих между ионами в самих слоях.

При расколе кристалла его деление происходит по сетке ионов калия. Послед-

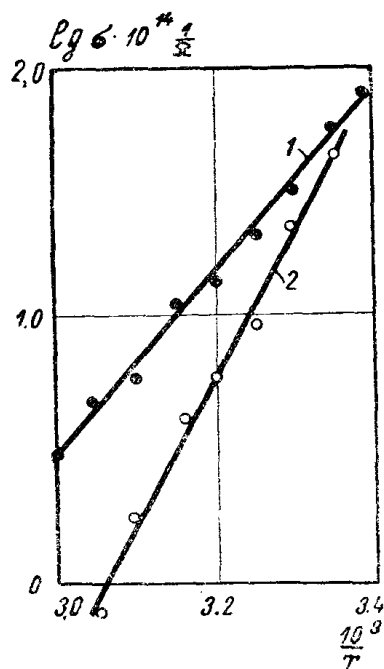


Рис. 10. Зависимость „стабильной“ поверхностной электропроводности мусковита от температуры.

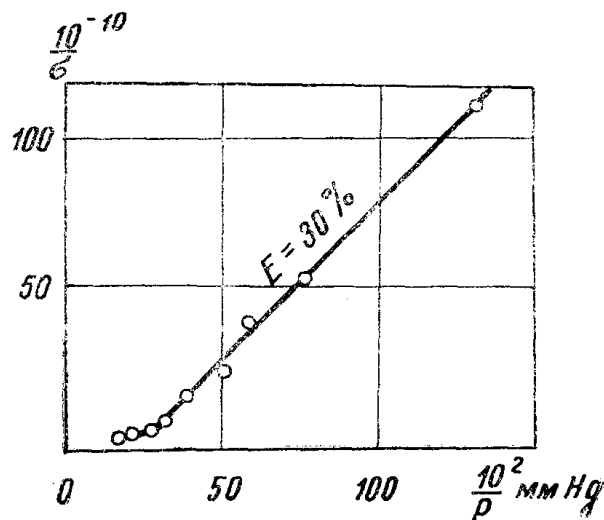


Рис. 11. Зависимость начальной электропроводности от парциального давления водяных паров.

ние распределяются в среднем поровну между вновь образовавшимися поверхностями и являются пограничными частицами.

Наши специальные опыты по измерению электризации поверхностей кристаллов слюды при их расщеплении показывают, что среди шахматного распределения ионов на поверхности кристалла встречаются отдельные

группы электрических зарядов одного знака, удерживаемые некоторое время на поверхности внутренним полем решетки.

После расщепления кристалла слюды на вновь образовавшихся электрически активных поверхностях начинается многослойная адсорбция молекул воды из окружающего воздуха. Толщина пленки послойно увеличивается до тех пор, пока испарение молекул из слоя не уравнивается их адсорбцией.

К зарядам на поверхности кристалла могут прилипать все виды молекул, находящиеся в воздухе, но лишь молекулы воды, имеющие наибольший дипольный момент, будут прочнее всего связываться с поверхностью кристалла.

Поэтому адсорбированные молекулы более или менее быстро будут замещаться молекулами воды. Энергия связи каждого последующего адсорбированного слоя уменьшается, и испарение из него облегчается.

При этом, несмотря на многослойность пленки, в широком интервале изменения давления хорошо удовлетворяется лангмюровское уравнение адсорбции (рис. 11).

Уравнению Лангмюра удовлетворяют также результаты [3, 4, 5] для „стабильной“ проводимости, на что, правда, сами авторы не указывают.

Равновесие между испарением и конденсацией определится при данной температуре и влажности энергией адсорбции молекул воды [8]. Последняя со временем уменьшается вследствие нейтрализации поверхностных электрических зарядов [9, 10], что и приводит к утончению адсорбированной пленки.

В свете этих предположений установленные закономерности в изменении электропроводности свежих сколов кристаллов слюды описывают кинетику сорбционных процессов на поверхностях кристаллов и влияние на нее различных факторов. Вполне определенные суждения о механизме этих процессов можно будет высказать лишь после выполнения ряда дополнительных опытов.

## Заключение

В результате выполненного исследования установлены общие закономерности необратимой поверхностной электропроводности свежих сколов кристаллов слюды, позволяющие, по видимому, составить некоторые представления о процессах изменения сорбционной активности поверхностей свежерасщепленных кристаллов слюды.

Полученные результаты дают также ряд экспериментальных оснований для теории расщепления кристаллов слюды.

Факт наличия повышенной электропроводности свежих сколов кристаллов слюды нужно постоянно учитывать и в практике использования их в качестве изолятора.

Для устранения вредного влияния свежих сколов кристаллов слюды на изоляционные свойства слюдяных пластинок, последние необходимо или выдерживать на воздухе в течение 2—3 дней или подвергать сушке при температуре около  $100^{\circ}$  в течение 0,5—1 часа, или мыть поверхность кристалла водой, спиртом.

Тот же результат достигается протиркой поверхности ваткой с бензолом.

Все эти виды обработки удаляют с поверхности кристалла проводящую электролитную пленку и устраняют обусловленные ею необратимые электрические процессы.

В заключение выражаю свою благодарность Б. В. Дерягину за участие в обсуждении результатов этой работы и ряд рекомендаций и И. А. Парфиановичу за советы в некоторых опытах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн. Электропроводность полупроводников, ОГИЗ, М-Л, 1947.
2. Я. И. Френкель. ЖЭТФ, 8, 12, 1292, 1938.
3. Б. М. Гохберг. ЖЭТФ. 1, 275, 1931.
4. Е. Н. Семенов, Н. М. Чирков. ДАН СССР, сер. новая 1, 1, 37, 1946.
5. Н. М. Чирков. ЖФХ, XXI, 11, 1947.
6. Г. В. Вульф. Труды инст. прикл. минерал. Вып. 25, 1926.
7. Е. К. Лашев. Слюда, Промстройиздат, 1948.
8. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей, АН СССР, 1945.
9. Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова. УФН XXXVI, в. 3, 1948.
10. Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова. Адгезия, АН СССР, 1949.

Иркутск, Госуниверситет

---