

ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЕ ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ИГЛА–ПЛОСКОСТЬ. ИНЖЕКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

© 2024 г. А. И. Жакин*, А. Е. Кузько**

ФГБОУВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Россия

*E-mail: zhakin@mail.ru

**E-mail: kuzko@mail.ru

Поступила в редакцию 08.03.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 08.10.2024 г.

Предлагается теория инжекционных процессов в воздухе и растворах жидких диэлектриков с электроноакцепторной примесью, основанная на концепции поверхностных электронов, которые являются первичными электронами, захватываемыми электроноакцепторными молекулами. Механизм ионизации одинаков как в темновой области в воздухе (электроноакцепторами являются молекулы кислорода), так и в растворах жидких диэлектриков с йодом, в которых вольт-амперная характеристика обусловлена захватом поверхностных электронов молекулами йода. На основе теории поверхностных электронов строится теория инжекции отрицательных ионов с катода в электроотрицательном газе и сравнивается с экспериментом.

DOI: 10.31857/S0040364424060032

ВВЕДЕНИЕ

Электронные процессы на поверхностях катодов в высоковольтных полях привлекают внимание как с прикладной, так и с теоретической точек зрения. Сложность исследований определяется структурой и типом материала электрода, наличием оксидных пленок и шероховатости поверхности, свойствами контактирующей среды (газа или жидкости) и, наконец, величиной напряженности электрического поля E на поверхности. Так, в области сравнительно низких полей порядка десятков кВ/см образуются слабо связанные поверхностные электроны (ПЭ) [1–5]. Концепция ПЭ в настоящее время широко используется в исследованиях инверсионных слоев в гетероструктурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) [1, 2], заряженных поверхностей жидкого гелия [3] и т.д. В жидкостях повышенная ионизация на катоде обусловлена интенсивным захватом слабо связанных ПЭ электроноакцепторными молекулами, например молекулами йода, растворенного в трансформаторном масле (ТМ + I_2) [4–6]. В области сильных полей (от 100 кВ/см и выше) преобладает холодная эмиссия электронов, приводящая к оплавлению микрошероховатостей и разрушению катода [7, 8].

В данной работе дается детальный анализ формирования ПЭ на основе одноэлектронной

квантовой модели проводимости металлизированной оксидной поверхности электрода с учетом его шероховатости. Проводится сравнение теории и экспериментальных данных на примерах вольт-амперных характеристик (ВАХ) темнового тока коронного разряда в воздухе в системе отрицательная игла–плоскость и ВАХ раствора $TM + I_2$ при плоскопараллельных электродах.

КОНЦЕПЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Как отмечено в предыдущей части данной работы [9], при высоком давлении в газах и в растворах жидких диэлектриков (ЖД) с электроноакцепторной примесью графики ВАХ в ограниченной области высоковольтных полей $E < E_1$ близки по форме. Значения E_1 зависят от геометрии электродов и межэлектродного расстояния. Образование ионов в темновой области в газах и в ЖД обусловлено захватом ПЭ электроноакцепторными молекулами, а образование ионов в плотных газах за счет ударной ионизации снижается в результате уменьшения длины свободного пробега. Здесь дается краткое изложение теории ПЭ и приводятся данные по применению концепции ПЭ к исследованию электропроводности газов в темновой области и в слабо концентрированных растворах ЖД с добавкой ионизирующей примеси.

Обычно в экспериментах используется технический металл, содержащий примеси и имеющий микрокристаллическую текстуру. Кроме того, поверхность даже тщательно отполированного металла имеет шероховатости микронного размера и поверхностные дефекты. На поверхностях металлов из-за их высокой химической активности довольно быстро образуются оксидные пленки, которые являются металлизированными полупроводниками. Металлизация происходит на границах кристаллитов, где формируются ловушки электронов с концентрациями от 10^{18} см^{-3} (при размерах 10 нм) до 10^{21} см^{-3} [10, с. 249]. Прохождение тока через тонкие диэлектрические пленки сопровождается довольно сложными процессами (туннелирование электронов, люминесценция, эффекты памяти и т.д.) [10]. В описанных сложных процессах для определения концентрации электронов и напряженности электрического поля используется модель свободных электронов [11]. В этой модели вводятся электронная плотность n_e , длина свободного пробега электрона l_e , концентрация положительно заряженных ионных остовов n_+ , энергия E_F и распределение Ферми по энергетическим состояниям, работа выхода χ и энергия взаимодействия с ионным остовом U_m . Квантовый подход используется в процессах динамики электронов в случаях как холодной эмиссии электронов с катода, так и формирования поверхностных электронов.

Процесс перехода электронов через границу оксид–жидкость можно разложить на несколько этапов. Первый этап заключается в вычислении распределения электронов в приповерхностной области внутри оксидной пленки. Здесь следует отметить, что реальная поверхность, как правило, имеет микрошероховатость. Даже на тщательно отполированной поверхности меди средний размер бугорков имеет порядок величины 20 мкм [12]. На рис. 1 показано изображение поверхности меди, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Поэтому будем исходить из предположения, что основная часть ПЭ формируется на микробугорках.

Схема расчета представлена на рис. 2, на котором схематично изображен микробугорок с оксидной пленкой (слева) и увеличенный участок кончика (справа). Как отмечено выше, слой оксида представляет собой металлизированный диэлектрик, концентрация электронов в котором в отсутствие локального поля ($E_{\text{loc}} = 0$) равна n_0 . При этом границы кристаллитов, на которых генерируются электроны, приобретают положительный заряд и их концентрация при $E_{\text{loc}} = 0$ в силу условия электронейтральности также равна n_0 . Под действием $E_{\text{loc}} \neq 0$ концентрация n_e по

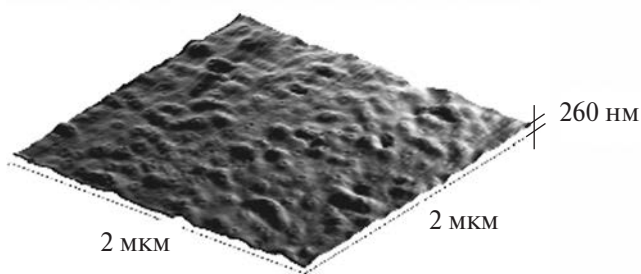


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности меди, отполированной до шероховатости 20 нм [12].

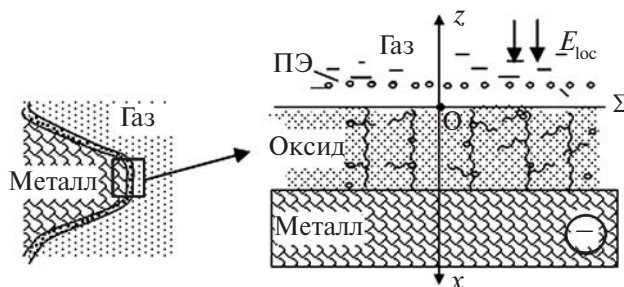


Рис. 2. Схема расчета: E_{loc} — локальная напряженность поля на кончике микробугорка.

мере приближения к поверхности раздела оксид–ЖД увеличивается. Задача заключается в вычислении $n_e(x)$ в оксидной пленке, где x — координата, направленная к металлу с началом отсчета на границе оксид–ЖД (рис. 2).

Второй этап заключается в расчете квантовых состояний ПЭ. На основании модели свободных электронов концентрация $n_e(x)$ в оксидной пленке и потенциал электрического поля ϕ определяются уравнениями электростатики и миграции электронов с учетом процессов ионизации нейтралов и рекомбинации электронов с ионами ионизированных нейтралов

$$\begin{aligned} \varepsilon_n \varepsilon_o \frac{dE}{dx} &= e(n_e - n_+), \\ -D \frac{d^2 n_e}{dx^2} - \frac{d}{dx}(b n_e E) &= k_i n_A - \alpha_e n_+ n_e, \\ E &= -\frac{d\phi}{dx}, \end{aligned} \quad (1)$$

где D и b связаны соотношением $D = b\phi_0$, $\phi_0 = k_B T/e$ — специфический потенциал; ϕ — потенциал электрического поля; $\varepsilon_n(\varepsilon_o)$ — диэлектрическая проницаемость оксидной пленки (вакуума); n_A — концентрация атомов на границах кристаллитов, способных к ионизации. Ради простоты считаем, что окисел является собственным полупроводником. Энергия связи электрона в поляроне имеет порядок 0.01 эВ [11, с. 228], что более чем в два раза меньше энергии тепло-

вых флуктуаций 0.026 эВ при $T = 300$ К. Поэтому в приближении металлизированного оксида можно принять $n_A = 0$, $\alpha_e = 0$. С физической точки зрения это означает, что в сильном поле электроны движутся вдоль границ кристаллитов (см. схематическое изображение границ на рис. 2), ориентированных поперек слоя оксида, и не захватываются ионами. В равновесии из второго уравнения в системе (1) с учетом $n_+ = n_o$ запишем

$$n_e(\Phi) = n_o \exp(\Phi), \quad \Phi = \varphi/\varphi_o, \quad (2)$$

где Φ – безразмерный потенциал.

Используя (2), получаем из (1) уравнение второго порядка для Φ , которое несложными преобразованиями сводится к уравнению первого порядка с соответствующими граничными условиями

$$d\Phi/ds = -\sqrt{\exp(\Phi) - \Phi - 1}, \quad (3)$$

$$s = x/r_D, \quad r_D = \sqrt{\varepsilon_n \varepsilon_o \varphi_o / (2en_o)},$$

при $s = 0$: $\Phi = \Phi_o = \varphi(0)/\varphi_o$, где r_D – радиус Дебая.

Так как на расстоянии $x \gg r_D$ поле исчезает, то $\Phi \rightarrow 0$ при $s \rightarrow \infty$. Это условие выполняется автоматически в силу структуры дифференциального уравнения (3). При этом необходимо, чтобы размер области повышенной концентрации $n_e(x)$ в узком слое вблизи поверхности раздела оксид–газ был значительно меньше поперечного размера оксидной пленки, что выполняется только в сильных полях [5]. Значение потенциала Φ_o на поверхности раздела оксид–газ выражается через напряженность локального поля на шероховатости E_{loc} , которое в свою очередь выражается через среднее значение поля E на эффективной гладкой поверхности S (см. ниже рис. 3) как $E_{loc} = \beta E$, где β – коэффициент усиления поля на кончике микробугорка, имеющий порядок $10-10^2$ [8]. Эту связь можно найти, используя граничные условия электростатики

$$q_{sm} + q_{se} = \varepsilon \varepsilon_o E_{loc}, \quad (4)$$

$$q_{sm} = en_o r_D \int_0^\xi (\exp \Phi(s) - 1) ds, \quad \xi = \frac{x_e}{r_D},$$

где $q_{sm}(q_{se})$ – поверхностный заряд в оксиде (в газе создаваемый ПЭ); x_e – толщина слоя зарядов в оксиде, имеющая порядок несколько калибров r_D ; ε – диэлектрическая проницаемость газа.

Так как поверхностные заряды q_{sm} , q_{se} суть функции Φ_o , то (4) определяет функцию $\Phi_o(E_{loc})$. В частности, при $q_{sm} \gg q_{se}$ (см. оценки [5]) для $\Phi_o(E_{loc})$ получаем следующее уравнение:

$$B = \int_0^\xi (\exp \Phi(s) - 1) ds, \quad B = \frac{E_{loc}}{E_*}, \quad E_* = \frac{en_o r_D}{\varepsilon \varepsilon_o}. \quad (5)$$

Уравнение (3) решалось численно, параметры ξ , B как функции Φ_o даны в таблице. Отметим, что интеграл в (5) является площадью, ограниченной осью s и кривой графика $\Phi(s)$. Параметр ξ выбирался так, чтобы значение площади B было в 100 раз больше оставшейся части площади $\xi \leq s < \infty$. Из таблицы видно, что значения $1 \leq B \leq 14$ определяют область слабых полей, при этом ширина слоя концентрации электронов $x_e = \xi r_D$ составляет примерно 4 калибра r_D ($\xi \sim 4$). Значения $20 \leq B \leq 294$ можно отнести к области сильных полей, так как x_e быстро уменьшается: при $B = 294$ $x_e \sim r_D$, а при $B = 3700$ x_e составляет доли r_D . Эти закономерности выполняются в случае, когда внешнее поле индуцируется электронами внутри оксида, т.е. при $q_{se} \ll q_{sm}$. Поэтому необходимо оценить значение q_{se} , т.е. рассмотреть задачу о поверхностных состояниях электронов.

Следуя [3, 13–15], используем одноэлектронное приближение, так что волновая функция электрона ψ_n вблизи поверхности оксида Σ представляется в виде суперпозиции падающей и отраженной бегущих волн

$$\psi_n = f_n(z) \exp \varphi, \quad f_n(z) = \sqrt{n_e(E_s)} \sin(k_z z), \quad (6)$$

$$\varphi = -(i/\hbar)(E_t t - \mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1) \quad (z < 0).$$

Здесь множитель $\sin(k_z z)$ отражает осцилляции плотности электронов вблизи поверхности, E_t – полная энергия, \mathbf{p}_1 – продольный (вдоль поверхности) импульс, \mathbf{r}_1 – радиус-вектор электрона, $n_e(E_s)$ – концентрация электронов в оксиде на Σ при их энергии E_s .

В представлении (6) электрон имеет поперечный импульс $p_z = \hbar k_z$, за счет которого совершается безбарьерный переход в ПЭ-состояние. Далее на электрон начинает действовать сила изображения, потенциал которой выражается как

$$U_i(z) = \alpha / z, \quad \alpha = e^2 / (16\pi \varepsilon \varepsilon_o). \quad (7)$$

Значения параметров ξ , B , $e \Phi_o$ как функции Φ_o

Φ_o	1	2	4	5	6	7	8	9	10
ξ	4.46	4.28	3.72	3.32	2.87	2.39	1.90	1.44	1.03
B	1.64	4.09	13.86	23.54	39.33	65.24	107.85	178.06	293.78
$\exp(\Phi_o)$	2.72	7.39	54.5	148	403	1097	2981	8.1×10^3	2.2×10^4

Введение продольного импульса \mathbf{p}_1 в представлении (6) предполагает, что поверхность микробугорка Σ имеет макроскопический размер и ее можно аппроксимировать плоской поверхностью. Это приближение не включает краевые эффекты, которые важно учитывать при размерах микробугорка порядка длины свободного пробега электрона [3, 15].

На электрон вблизи Σ действуют дисперсионные силы (ДС) со стороны атомов оксида, однако при $z > r_d$, где r_d — радиус действия ДС, потенциал (7) будет преобладающим. Действие потенциала (7) приводит к квантованию энергетических состояний электрона в ЖД, т.е. к формированию ПЭ. Одноэлектронное приближение в квантовых расчетах предполагает, что концентрация ПЭ столь мала, что энергия электрон-электронного взаимодействия значительно меньше энергии тепловых флуктуаций [14]

$$e^2 / (4\pi\epsilon_0 r_{ee}) \ll k_B T, \quad r_{ee} = n_{se}^{-1/2}, \quad (8)$$

где r_{ee} — среднее расстояние между ПЭ, n_{se} — поверхностная концентрация ПЭ.

Волновая функция ПЭ в приближении (8) определяется уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi_s}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Delta \psi_s + U(z) \psi_s, \quad (9)$$

где Δ — оператор Лапласа, m_e^* — эффективная масса электрона.

Так как при безбарьерном переходе энергия электрона не изменяется, то

$$\psi_s = f(z) \exp \phi. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9), для неизвестной функции $f(z)$ получаем уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \frac{d^2 f}{dz^2} + U(z) f = E_s f, \quad E_s = E_t - \frac{p_1^2}{2m_e^*}, \quad (11)$$

где E_s — энергия ПЭ без учета кинетической энергии в продольном движении.

Отметим, что в представлениях волновых функций (6), (10) считается, что энергия электронов вдали от Σ (на бесконечности) равна нулю, т.е. $E_s \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$.

Решение спектральной задачи (11) известно [8, 15]. Следуя [15], приведем выражения для дискретных состояний $f_j(z)$, E_{sj} :

$$f = f_j = A_j z \exp\left(-\frac{z}{aj}\right) L_j^1(\xi_j), \quad \xi_j = \frac{2z}{aj}, \quad (12)$$

$$E_{sj} = -\frac{E_o}{4\epsilon^2 j^2},$$

где A_j — константа, определяемая из непрерывности плотности потока вероятности на Σ

$$z = 0: \quad \frac{df_{\Pi}(E_{sj})}{dz} = \frac{df_j}{dz}. \quad (13)$$

Заметим, что это граничное условие относится к ансамблю невзаимодействующих электронов как в металлизированном оксиде, так и ПЭ. Функция $L_j^1(\xi_j)$ и остальные параметры выражаются как

$$L_j^1(\xi) = \frac{d}{d\xi} L_j(\xi), \quad L_j(\xi) = C_j e^{\xi} \frac{d^j}{d\xi^j} (e^{-\xi} \xi^j),$$

$$a = \frac{\hbar^2}{\alpha m_e} = a_o 4\epsilon. \quad (14)$$

Здесь константа C_j выбирается так, чтобы $L_j^1(0) = 1$. Выражения для энергии E_o и длины a_o такие же, как для атома водорода [15]. В вакууме $E_o = 13.5$ эВ, $a_o = 0.053$ нм. Используя (13), получаем $A_j = k_{sj} \sqrt{n_e(E_{sj})}$. Плотность $n_e(E_{sj})$ определяется умножением $n_e(\Phi_o)$ в (2) на функцию распределения Ферми, которую при $E - E_F \geq 2k_B T$ [11] можно записать в виде $f_F = \exp[(E_F - E)\beta_T]$, $\beta_T = 1/(k_B T)$, где E_F — энергия Ферми. Поэтому для энергетических состояний E_{sj} будем иметь

$$n_e(E_{sj}) = n_{eo} \exp\left[-(\chi + |E_{sj}|)\beta_T\right],$$

$$\chi = U_m - E_F, \quad n_{eo} = n_o e^{\Phi_o}. \quad (15)$$

Здесь χ — работа выхода электрона из оксида, U_m — полная энергия взаимодействия электрона с атомами и ионами оксида.

Используя (12), (14), (15), находим поверхностную плотность ПЭ на микроострие шероховатости

$$n_{\delta e} = \sum_{j=1}^{j_*} \int_0^{\infty} f_j^2 dz = n_o a^3 e^{\Phi_o} G, \quad (16)$$

$$G = \sum_{j=1}^{j_*} k_{sj}^2 \exp[-(\chi + |E_{sj}|)\beta_T] I_j,$$

$$I_j = \int_0^{\infty} \left(\rho \exp(-\rho/j) L_j^1(\xi_j) \right)^2 d\rho, \quad \xi_j = \frac{2\rho}{j}, \quad \rho = \frac{z}{a},$$

где номер уровня j_* определяется условием того, что энергия связи $|E_{sj_*}|$ соответствующего слоя ПЭ становится меньше энергии тепловых флуктуаций $k_B T$, которая при $T = 300$ К составляет 0.025 эВ.

Дискретность энергетических состояний указывает на слоистую структуру ПЭ. Расстояния слоев ПЭ от поверхности электрода в одноэлектронном приближении с учетом нормировки волновой функции одиночного электрона $\int_0^{\infty} f_j^2 dz = 1$ записываются в виде $\langle z_j \rangle = \int_0^{\infty} z f_j^2 dz$. Для первых трех уровней получаем $A_1^2 = 4/a$,

$A_2^2 = 1/(2a)$, $A_3^2 = 2/(27a)$, а средние расстояния выражаются как [5]

$$\langle z_1 \rangle = a_0 6\epsilon, \langle z_2 \rangle = a_0 32\epsilon, \langle z_3 \rangle = a_0 54\epsilon. \quad (17)$$

В газах диэлектрическая проницаемость ϵ определяется адсорбционным слоем на поверхности (в ЖД — поляризацией жидкости). При незначительной адсорбции в газах можно считать $\epsilon = 1$. В этом случае из (17) получаем $\langle z_1 \rangle = 0.3$ нм, т.е. близко к радиусу действия атомных сил. Тогда захват электронов электроноакцепторными молекулами происходит во внешних слоях ПЭ. При наличии адсорбции величина ϵ растет, и слои ПЭ сдвигаются вглубь газа. В заключение отметим, что спиновые состояния и принцип Паули учтены в определении концентрации электронов n_0 в оксиде. Число электронов $N_{\delta e}$ на площади Ω_{δ} поверхности микробугорков задается оценкой $N_{\delta e} \cong n_{\delta e} \Omega_{\delta}$, что определяет число ПЭ, находящихся в квантовых состояниях $j = 1, 2, \dots, j_*$. Значение j_* с учетом $k_B T \cong 0.025$ эВ следует из (12): $j_* \cong \left[\sqrt{40 E_0} / (2\epsilon) \right]$, где квадратные скобки обозначают целую часть, E_0 измеряется в эВ.

Экспериментальная проверка развиваемой теории заключается в измерении темнового тока, поэтому необходимо выразить плотность ПЭ $n_{\delta e}$ через локальную напряженность поля E_{loc} . Для этого, используя (16), запишем $n_{\delta e} = \eta_{\delta} e^{\Phi_0}$, где $\eta_{\delta} = n_0 a^3 G$. Из (3) видно, что напряженность поля на Σ со стороны оксида выражается как $E_{\pi} = E_{\pi 0} \sqrt{e^{\Phi_0} - \Phi_0} - 1$, $E_{\pi 0} = \phi_0 / r_D$. Используя данные таблицы видим, что в сильных полях при

$\Phi_0 \geq 5$ отношение $\Phi_0 / e^{\Phi_0} < 0.03$ и быстро уменьшается с возрастанием Φ_0 . Поэтому при $\Phi_0 > 5$ можно считать $E_{\pi} = E_{\pi 0} e^{\Phi_0/2}$. В этом случае имеет место $n_{\delta e} = \eta_{\delta} e^{\Phi_0} = \eta_{\delta} [E_{\pi} / E_{\pi 0}]^2$. Наконец, согласно граничным условиям для напряженности поля на Σ : $\epsilon_{\pi} E_{\pi} = \epsilon E_{loc}$ (см. рис. 2), получим при $B > 20$ (или $E_{loc} > 20 E_*$)

$$n_{\delta e} = \eta_{\delta} E_{loc}^2, \eta_{\delta} = n_0 a^3 G [\epsilon / (\epsilon_{\pi} E_{\pi 0})]^2. \quad (18)$$

Таким образом, плотность ПЭ в достаточно сильных полях (параметр $B > 5$ в таблице) пропорциональна квадрату напряженности внешнего электрического поля. С физической точки зрения квадратичная зависимость по полю (18) аналогична так называемому эффекту Мотта—Герни [10, с. 352], в котором ток J квадратичен по прикладываемому напряжению U : $J \sim U^2$.

ИНЖЕКЦИОННЫЕ ТОКИ ИОНОВ С КАТОДА

Так как захват ПЭ происходит вне акцепторной зоны электрода, то можно не учитывать процессы химической адсорбции [16, 17] и процесс ионизации может быть представлен в виде



где X — электроноакцептор (в воздухе O_2); e_s^- — обозначает ПЭ; k_X — константа скорости реакции; X^- — свободный ион, мигрирующий в электрическом поле к аноду (в воздухе ионы O_2^-).

Выражение (19) определяет инжекцию зарядов на кончике микроострия. Скорость $\dot{\xi}_{\delta}$ реакции (19) задает локальную плотность инжекционного тока

$$i_{\delta} = \dot{\xi}_{\delta} = k_X c_X n_{\delta e}, \quad (20)$$

где c_X — объемная концентрация молекул X .

В схеме на рис. 3 молекулы X не вступают во взаимодействие с электродом, а так как электроны совершают быстрый переход, то молекулы X можно считать неподвижными (адиабатическое приближение). В этом случае константу k_X можно оценить, основываясь на теории физической кинетики [18], в которой скорость захвата электронов выражается как $\dot{\xi}_{\delta} = \sigma_X V_e c_X n_{ve}$, где V_e — скорость электронов и σ_X — сечение их захвата, n_{ve} — объемная концентрация электронов на кончике микроострия, связанная с их поверхностной плотностью $n_{\delta e}$ соотношением $n_{ve} l_{\delta} = n_{\delta e}$. Отсюда и из (20) получаем $k_X = \sigma_X V_e / l_{\delta}$.

Усредненная плотность тока i на S в области значений полей $B = \frac{E_{loc}}{E_*} \geq 5$, $E_* = \frac{en_0 r_D}{\epsilon \epsilon_0}$ выражается как

$$i = b_i n_i E, \quad (21)$$

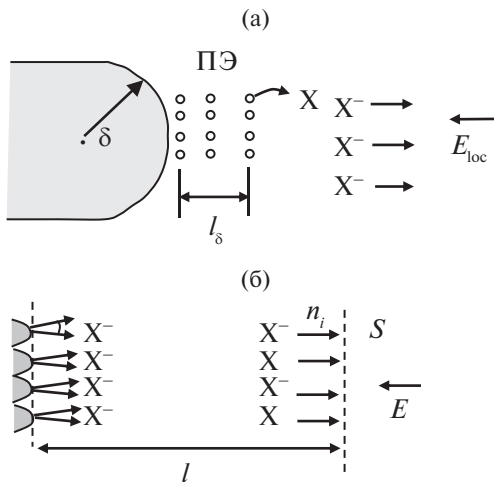


Рис. 3. Схема расчета катодной ионизации вблизи кончика микроострия (а) и воображаемой гладкой поверхности S (б): l_{δ} — толщина слоя ПЭ, l — расстояние от шероховатого электрода, на котором поле однородно.

где n_i — концентрация инжектируемых ионов на эффективной гладкой поверхности S , b_i — их подвижность.

Для нахождения связи между локальной плотностью тока на микробугорке i_δ со средней плотностью тока i на эффективной гладкой поверхности S проведем следующие рассуждения. Введем среднюю площадь поверхности микробугорков Ω_δ и их число N_δ на эффективной поверхности S . Тогда суммарная площадь микробугорков на S будет $S_\delta = \Omega_\delta N_\delta$. Записывая баланс тока в виде $J = i_\delta S_\delta = iS$ с учетом (20) находим искомую связь

$$i = i_\delta n_\delta = k_X c_X n_\delta E_{\text{loc}}^2 = \xi_c c_X E^2,$$

$$\xi_c = k_X n_\delta \eta_\delta \beta^2, \quad \eta_\delta = n_o a^3 G [\varepsilon / (\varepsilon_n E_{n0})]^2, \quad (22)$$

где $\eta_\delta = S_\delta / S$ — доля площади микробугорков на эффективной поверхности S . Если исходить из числа микробугорков на рис. 1, то $N_\delta \approx 100$, средний размер $\delta \sim 0.1$ мкм, т.е. $\Omega_\delta \approx 10^{-8}$ см², $S = 4 \times 10^{-8}$ см², откуда $\eta_\delta \approx 0.25$. Из (21), (22) получаем выражение для концентрации ионов X^- на эффективной поверхности S катода

$$n_i = \eta_i E, \quad \eta_i = \xi_c c_X / b_i. \quad (23)$$

Соотношения (22), (23) являются эквивалентными граничными условиями для потока i и концентрации n_i в неполярных жидких диэлектриках на эффективной гладкой поверхности катода, на которой происходит электрохимическая инжекция, обусловленная электроноакцепторной примесью [6].

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

ВАХ темного тока в воздухе. Экспериментальная проверка предложенной теории в воздухе заключается в измерении темного тока в системе стальной шарик (радиус $r_o = 1$ мм) — плоскость с межэлектродным расстоянием $h = 0.2$ мм (рис. 4а). Отметим, что при генерации зарядов в процессе (19) ток выражается согласно (20), в котором $n_{\delta e} = \eta_\delta e^{\Phi_0}$, а параметр η_δ от напряжения E_{loc} не зависит. Поэтому зависимость темного тока от напряжения E_{loc} задается множителем $e^{\Phi_0} = i / (k_X c_X n_\delta \eta_\delta)$. Зависимость e^{Φ_0} от напряжения E_{loc} определяется параметром $B = E_{\text{loc}} / E_*$ и представлена графиком на рис. 4а. Сравнивая эти данные с экспериментальными ВАХ на рис. 4б, можно видеть, что с ростом напряжения ток монотонно увеличивается близко к квадратичному закону (22).

ВАХ в жидких диэлектриках. Наиболее полно концепция ПЭ проявляется в растворе ТМ + I_2 , в котором йод является электроноакцепторной примесью. Обычная процедура приготовления растворов заключается в предварительной суш-

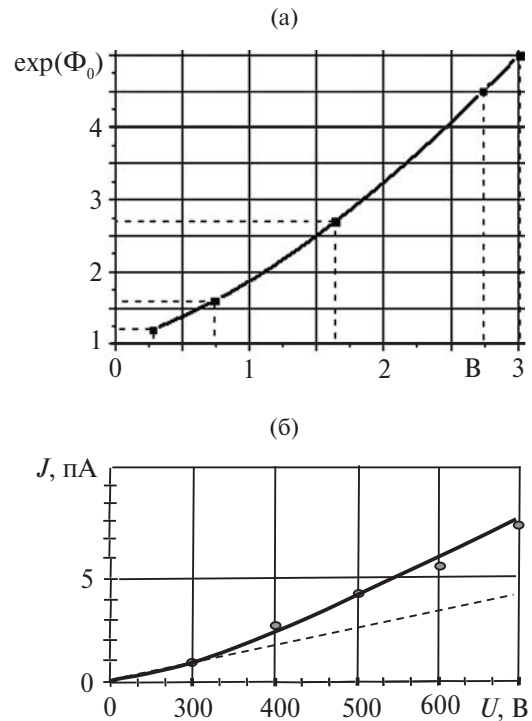


Рис. 4. Теоретическая (а) и экспериментальная (б) зависимости от напряжения.

ке, фильтрации и электроочистке исходной жидкости, а затем происходит растворение активной примеси так, чтобы проводимость раствора увеличивалась, по крайней мере, на два порядка. Относительно растворов с йодом отметим, что кристаллический йод растворяется в углеводородах молекулярно, так что в растворе йод находится в виде молекулярных комплексов $M_n I_2$, где n — число связанных молекул растворителя. При этом молекула йода в молекулярном комплексе может захватывать электрон у молекулы M , образуя ионную пару, часть пар благодаря термическим флуктуациям распадается на свободные ионы. Это обуславливает объемную ионизацию ЖД. Контактный же процесс связан с захватом электронов молекулярными комплексами с поверхностей электродов, что обуславливает электрохимическую инжекцию зарядов.

Эксперименты при геометрии плоского конденсатора [19]. Использовались растворы ТМ + I_2 , которые готовились добавлением в ТМ капель насыщенного раствора ТМ + I_2 , объемом $v_0 = 1.78$ мм³ и концентрацией $I_2 c_n = 4.2 \times 10^{18}$ см⁻³ с помощью микробюретки (процедура титрования). Очисткой и сушкой ТМ доводился до проводимости, при которой σ на начальных участках ВАХ была $(3.75-4.2) \times 10^{-14}$ См/см. Число молекул I_2 в капле составляло $N_k = 7.5 \times 10^{16}$. Концентрация I_2 при добавлении i капель определялась как $c_i = i N_k / (V_0 + i v_0)$, где $V_0 = 26.88$ см³ — на-

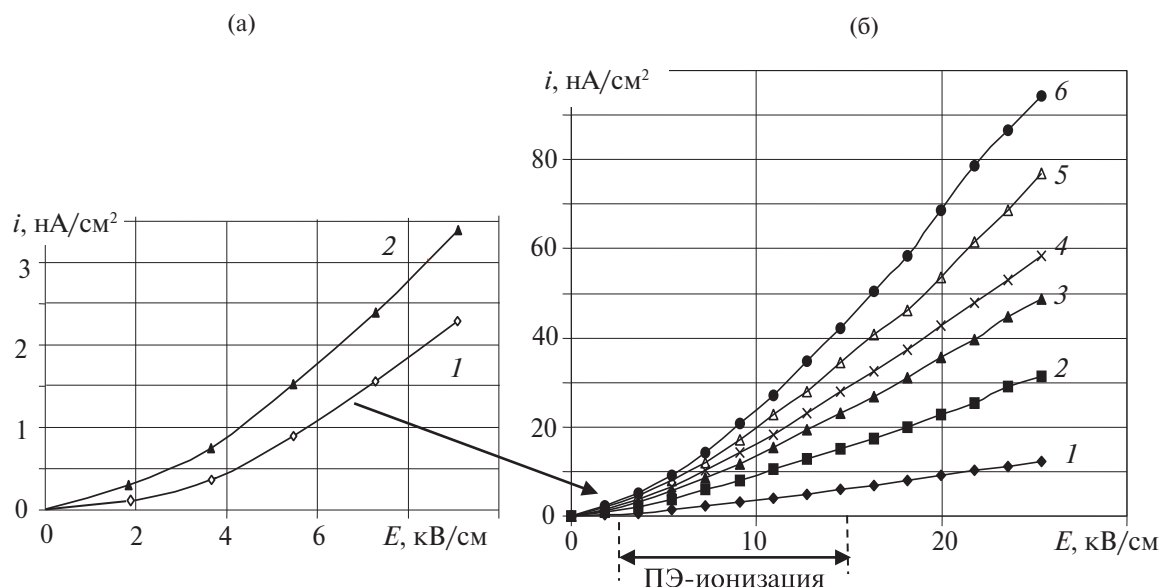


Рис. 5. ВАХ ТМ + I_2 при Тi-электродах: (а) – начальные участки ВАХ: 1 – чистое ТМ, 2 – $c = 0.28 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$; (б) – при различных концентрациях I_2 : 1 – $c = 0.28 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 2 – 1.38, 3 – 2.8, 4 – 3.87, 5 – 4.96, 6 – 5.51.

чальный объем чистого ТМ. Коэффициент электропроводности σ в ТМ + I_2 измерялся по линейному участку ВАХ при малых напряженностях поля $E \leq 2 \text{ кВ/см}$ (рис. 5а). Зависимость σ от c (концентрация I_2) представлена на рис. 6, из которого видно, что проводимость раствора ТМ + I_2 увеличилась на два порядка по сравнению с проводимостью очищенного ТМ, т.е. обусловлена электроотрицательными молекулами йода. Отметим, что закономерности электропроводности при Си-электродах резко отличаются от случая Тi-электродов, о чем свидетельствуют ампер-временные характеристики [6]. Именно, при Тi-электродах в пределах до 4 ч ток практически не уменьшается при любых концентрациях I_2 . Поэтому использовались Тi-электроды.

Экспериментальные данные на рис. 5, 6 показывают линейную зависимость тока от концентрации молекул йода только в области достаточно больших концентраций $c > 10^{17} \text{ см}^{-3}$. ВАХ квадратична по напряженности в диапазоне $2 < E < 15 \text{ кВ/см}$. Эти данные указывают на согласие эксперимента с теоретической зависимостью тока (22) от концентрации электроноакцептора и напряженности поля. Расхождения с экспериментом можно объяснить тем, что при больших напряженностях на ионообразование начинают влиять объемные процессы, такие как образование комплексных ионов и распад ионных пар (эффект Онзагера) [20, 21].

Для определения константы инжекции ξ_c в (22) было проведено высокоточное измерение ВАХ с помощью пикоамперметра Keithley 6487 для раствора ТМ + I_2 , результаты которого пред-

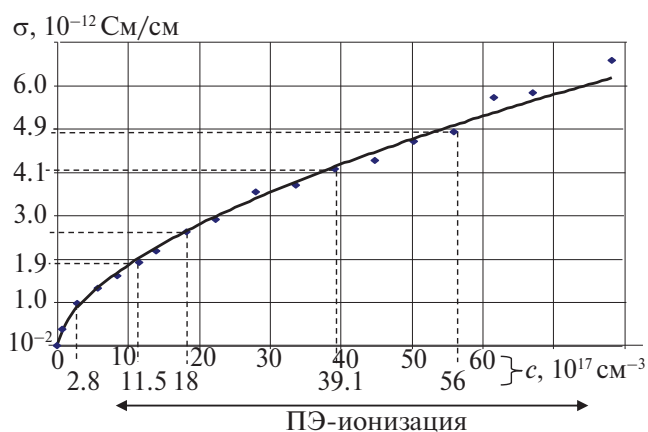


Рис. 6. Зависимость проводимости ТМ + I_2 от концентрации c молекул I_2 .

ставлены на рис. 7. Коэффициент инжекции по току ξ_c , вычисленный при концентрации йода $c_x = 5.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, равен $\xi_c = 3.2 \times 10^{-14} \text{ см}^3/(\text{В}^2 \text{ с})$. Измерения i_1 , i_2 выполнялись друг за другом, в случае 1 – с интервалом 30 мин, в случае 2 – непосредственно одно за другим. На снятие одной ВАХ затрачивалось около 15 мин.

Эксперименты при цилиндрическом конденсаторе с полярными ЖД. Закономерность $J \sim U^2$ проявляется не только в случае растворов ЖД, но и при технических ЖД и разных геометриях электродов. В качестве примера на рис. 8 приведены результаты исследований по измерению ВАХ ТМ + I_2 в цилиндрическом конденсаторе и ВАХ бромбензола в плоском конденсаторе. Отметим, что отчетливо видны линейный

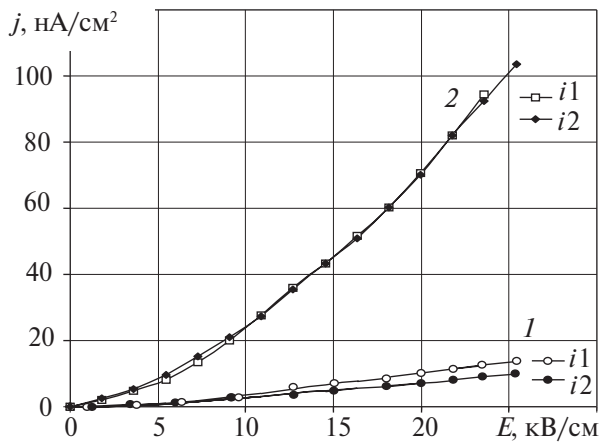


Рис. 7. ВАХ высушенного за двое суток ТМ без I_2 (1) и ТМ + I_2 при $c = 5.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (2).

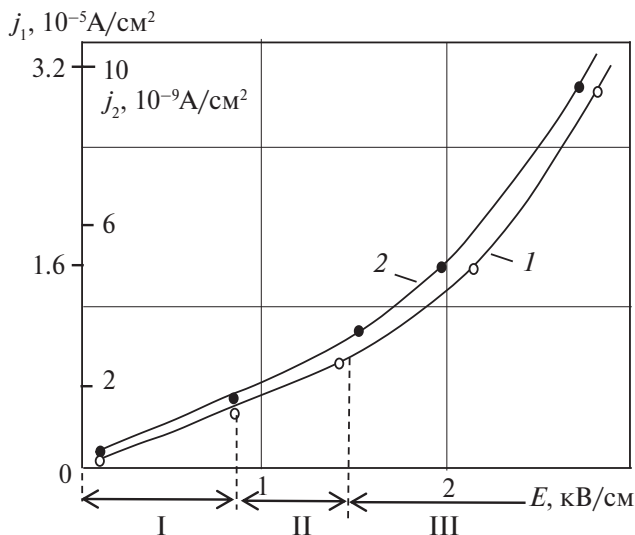


Рис. 8. ВАХ бромбензола (1) в плоском конденсаторе [22] и ТМ + I_2 (2) в цилиндрическом конденсаторе с радиусами Си электродов $R_1 = 0.025 \text{ см}$, $R_2 = 0.92 \text{ см}$ и $E = U/[R_1 \ln(R_2/R_1)]$ [23].

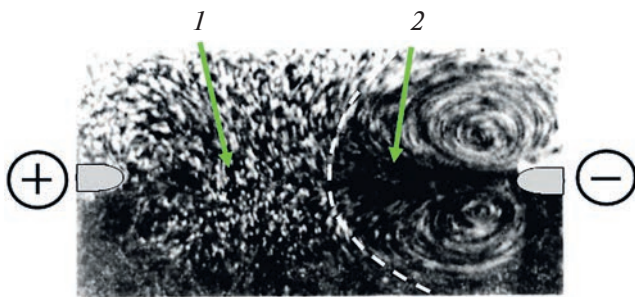


Рис. 9. ЭГД-течение в системе двух параллельных медных провололок диаметром 1 мм в ТМ + I_2 [23]: области омической (1) и инжекционной (2) проводимостей, штриховая линия — граница между областями.

участок (I), соответствующий омической проводимости, участок смешанной проводимости (II) и участок инжекционной проводимости (III) с квадратичной по полю ВАХ.

Наличие зон смешанных проводимостей показано на рис. 9 [23], а именно, в омической области, контактирующей с анодом, нет объемного заряда, а в инжекционной области развивается вихревое течение за счет отталкивания отрицательных ионов от катода.

Резюмируя сказанное, отметим, что информация по ВАХ дает качественное объяснение закономерностей электропроводности, так как на проводимость влияют: 1) концентрация йода, обуславливающая объемную ионизацию и формирующая в слабых полях омическую проводимость; 2) величина напряженности поля, обуславливающая инжекционную проводимость в сильных полях, которая также зависит от концентрации йода и, наконец, от конвективного переноса зарядов электрогидродинамических (ЭГД) течений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена теория ПЭ на отрицательных электродах, которая основывается на следующих положениях. Окисленная поверхность металлического электрода рассматривается как металлизированный полупроводник, электроны в зоне проводимости которого совершают безбарьерный переход в квантовые поверхностные состояния. Квантование происходит под действием потенциала сил изображения. ПЭ рассматриваются как затравочные электроны, захват которых в воздухе формирует ионы O_2^- , а в растворах жидких диэлектриков с электроноакцепторной примесью X — ионы X^- . ПЭ играют определяющую роль в развитии коронного разряда в газах, а в жидких диэлектриках генерируют инжекционную проводимость. Полученные аналитические выражения для инжекционных токов (22) согласуются с экспериментальными данными как в газах (рис. 4), так и в растворах ЖД (рис. 7).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 0851-2020-0035), в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение № 075-15-2021-1213).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольский В.Н., Литовченко В.Г. Перенос электронов и дырок у поверхности полупроводников. Киев: Наукова думка, 1985. 190 с.
2. Волков В.А., Петров В.А., Сандомирский В.Б. Поверхность с высокими кристаллографическими

- индексами — сверхрешетка для двумерных электронов // УФН. 1980. Т. 131. № 3. С. 423.
3. Шикин В.Б., Монарха Ю.П. Двумерные заряженные системы в гелии. М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. 160 с.
 4. Жакин А.И. Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках // УФН. 2006. Т. 176. № 3. С. 289.
 5. Zhakin A.I. Surface Electrons: Theory and EHD Application // Surface Eng. Appl. Electrochem. 2023. V. 59. № 5. P. 601.
 6. Жакин А.И., Кузько А.Е. Исследование электропроводности и ЭГД-течений слабо концентрированного раствора трансформаторного масла с электроноакцепторной примесью (йодом) // Электронная обработка материалов. 2023. № 59(3). С. 32.
 7. Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумных разрядах // УФН. 1983. Т. 139. Вып. 2. С. 265.
 8. Месяц Г.А. Эктон — лавина электронов из металла // УФН. 1995. Т. 165. № 6. С. 601.
 9. Жакин А.И., Кузько А.Е. Ионизационные процессы в электродной системе отрицательная игла—плюсность. Эксперимент // ТВТ. 2024. Т. 62. № 5. С. 643.
 10. Технология тонких пленок. Спр. / Под ред. Майсела Л., Глэнга Р. Пер. с англ. Т. 2. М.: Сов. Радио, 1977. 768 с.
 11. Дэвис Д.А. Волны, атомы и твердые тела. Киев: Наукова думка, 1981. 284 с.
 12. Кузько А.Е., Жакин А.И. Микро- и наномасштабные и изменения поверхности электродов при электроконвекции // Необратимые процессы в природе и технике. Тр. VI Всерос. конф. 26–28 января 2011. М., 2011. С. 271.
 13. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
 14. Киселев И.Ф., Козлов С.Н., Затеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Наука, 1999. 284 с.
 15. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Высшая школа, 1961. 512 с.
 16. Ушаков В.Я., Климкин В.Ф., Коробейников С.М., Лопатин В.В. Пробой жидкостей при импульсном напряжении. Томск: НТЛ, 2005. 488 с.
 17. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
 18. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
 19. Жакин А.И., Кузько А.Е. Высоковольтная деградация электродов, обусловленная электрохимической инъекцией в жидких диэлектриках // Электронная обработка материалов. 2021. № 57(6). С. 36.
 20. Жакин А.И. Кинетика агрегирования в неполярных жидких диэлектриках // Электронная обработка материалов. 2015. № 51(4). С. 49.
 21. Жакин А.И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках // УФН. 2003. Т. 173. № 1. С. 51.
 22. Жакин А.И., Тарапов И.Е., Федоненко А.И. Экспериментальное изучение механизма проводимости полярных жидких диэлектриков // Электронная обработка материалов. 1983. № 5. С. 37.
 23. Жакин А.И., Федоненко А.И. Экспериментальное исследование влияния примеси на проводимость неполярного жидкого диэлектрика // Электронная обработка материалов. 1983. № 4. С. 41.