

МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Приэлектродные и переходные процессы
в жидких диэлектриках

А.И. Жакин

Дается сравнительный анализ кинетики электронных переходов между электродом и электроакцептором в электролитах, жидких диэлектриках и плотных газах в области слабых полей. Представлены результаты исследования структуры распределения зарядов в приэлектродной области жидкого диэлектрика (плотного слабопроводящего газа), находящегося во внешнем высоковольтном поле. Показано, что квадратичность вольтамперных характеристик связана с характером электронных переходов из поверхностных состояний. Проведен анализ переходных процессов, приведены вычисленные характерные времена формирования стационарных приэлектродных структур.

PACS numbers: 73.20. – r, 73.40. – c, 82.45. – h

Содержание

1. Введение (289).
 2. Постановка задачи (291).
 3. Структура неравновесных слоев (293).
 4. Структура диффузионного слоя (294).
 5. Кинетика элементарного акта (295).
 - 5.1. Современное состояние. 5.2. Поверхностные электронные состояния. 5.3. Заселенность поверхностных состояний. 5.4. Влияние внешнего электрического поля. 5.5. Скорость электронных переходов.
 6. Анализ переходных процессов (305).
 - 6.1. Переход в равновесие реакции диссоциация – рекомбинация.
 - 6.2. Время прохождения ионных волн. 6.3. Переходные процессы в приэлектродных слоях.
 7. Заключение (307).
- Список литературы (309).

1. Введение

Свободные заряды в жидком диэлектрике генерируются в основном в результате: 1) диссоциационного распада ионных комплексов (ионных пар и ионных тройников [1–13]); 2) различных физико-химических процессов на поверхности раздела электрод–жидкость, таких как растворение (коррозия) электрода [14], окислительно-восстановительные (ОВ) процессы с участием электронных переходов [3, 4, 9, 15–20] и ряд других процессов [21–24].

А.И. Жакин. Курский государственный технический университет, 305040 Курск, ул. 50-летия Октября 94, Российская Федерация
Тел. (0712) 560-590. Факс (0712) 561-885
E-mail: zhakin@mail.ru

Статья поступила 30 июня 2004 г.,
после доработки 31 октября 2005 г.

Поверхностная генерация зарядов в жидком диэлектрике вызывает большой практический интерес в основном по двум причинам.

1) Проблема создания эффективного инжекционного электрода. В этой проблеме следует выделить два случая: острийковые и неострийковые электроды.

Первый случай очень сложный, так как вблизи острия генерируется поле с чрезвычайно высокой напряженностью, которое инициирует весьма сложные процессы (молекулярный распад и процессы полимеризации [25], выделение газа [9, 10, 13, 26], разрушение электрода в результате микровзрывов микро неоднородностей [21, 27, 28], холодную эмиссию электронов и т.д.). По сути вблизи микроострия формируется предпробойное состояние, которое часто называют "коронной" [29, 30].

Результаты экспериментов со слабо искривленными или плоскими электродами указывают на определяющую роль ОВ-процессов в ионизации жидкости. Например, в симметричной системе двух параллельных медных проволок в растворе трансформаторного масла с полярной добавкой (бутиловый спирт или ароматические углеводороды типа йодбензола и т.п.) течение состоит из четырех вихрей, тогда как при добавке молекулярного йода формируются только два вихря, причем течение вдоль линии симметрии направлено от катода к аноду, как это видно из рис. 1 (см. также работу [31]). Эти эксперименты показывают, что в полярных жидкостях имеет место биполярная электрохимическая инжекция зарядов, тогда как в растворах йода — униполярная инжекция отрицательных зарядов с катода.

Обсуждение различных моделей электрохимической инжекции дается в работах [19, 20, 32], еще один важный класс униполярной инжекции зарядов из ионитовых мембран в полярную жидкость без электронных переходов рассматривается в [33].

2) Вторая важная проблема — это электрохимическая очистка жидкости от ионных примесей. Например, для

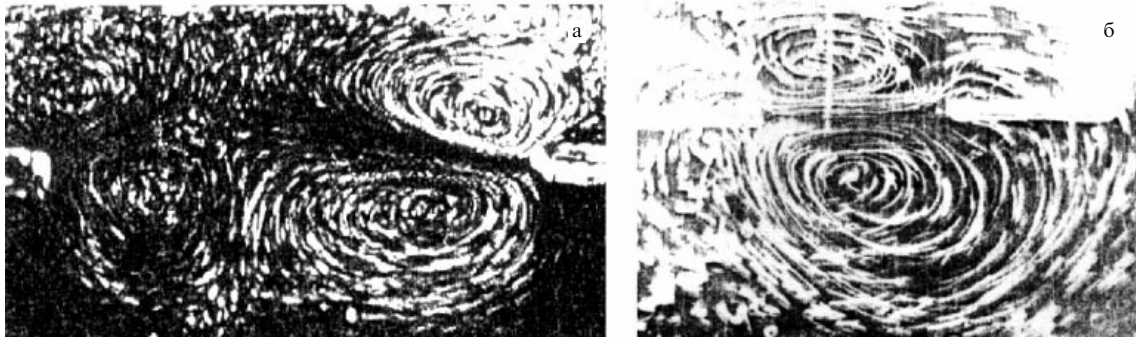


Рис. 1. Картины течений в системе двух параллельных проволочек в растворе трансформаторного масла с йодбензолом (а), йодом (б). (Из работы [34].)

стационарной электроконвекции диэлектрической жидкости заряды, инжектированные эмиттером, должны разряжаться на коллекторе. С электрохимической точки зрения жидкие диэлектрики являются слабыми электролитами с неполной диссоциацией некоторой соли, растворенной в форме ионных комплексов — ионных пар, тройников и т.д. [2, 8]. Этот подход совершенно не согласуется с теорией водных электролитов, в которой предполагается полная диссоциация солей. Так, если в водных растворах толщина двойного электрического слоя (ДЭС) определяется радиусом Дебая, то в жидких диэлектриках при наличии высоковольтного (по крайней мере $\geq 100 \text{ В см}^{-1}$) поля оценивается как [20, 32]

$$\xi_D = \frac{\varphi_0}{E_V}, \quad (1)$$

где $\varphi_0 = k_B T / e$ — специфический осмотический потенциал, при комнатной температуре $\varphi_0 = 0,026 \text{ В}$ (k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, e — заряд протона), E_V — электрическая напряженность поля на внешней части ДЭС. Ввиду существенного различия свойств ДЭС в водной и неводной средах в последнем случае естественно называть его просто диффузионным слоем.

Электрофизические процессы на поверхности раздела двух сред невозможно объяснить без учета структуры реальной поверхности. С господством упрощенных физических моделей уже давно покончено в физике поверхности полупроводников [35], что было осознано и учтено в физике высоковольтных явлений [21, 27, 28]. Реальную поверхность любого твердого тела нельзя считать даже в какой-либо степени приближенно плоской. Чтобы убедиться в этом, достаточно просто взглянуть на увеличенное изображение тщательно отполированной как механической [28], так и ионной обработкой поверхности (рис. 2а, б).

Приближенно плоскими можно считать только малые участки поверхности и то лишь после применения специальных методов обработки (рис. 2в). В сильных электрических полях особую роль играют микроострия, на концах которых поле увеличивается в $10^2 - 10^3$ раз [27, 28], так что напряженность E_V связана с так называемым средним полем на электроде E_s соотношением $E_V = \beta_s E_s$, где β_s — коэффициент усиления поля микроострием, который согласно [28] имеет порядок $\beta_s = 10^2 - 10^3$. Поэтому даже в сравнительно слабых полях,

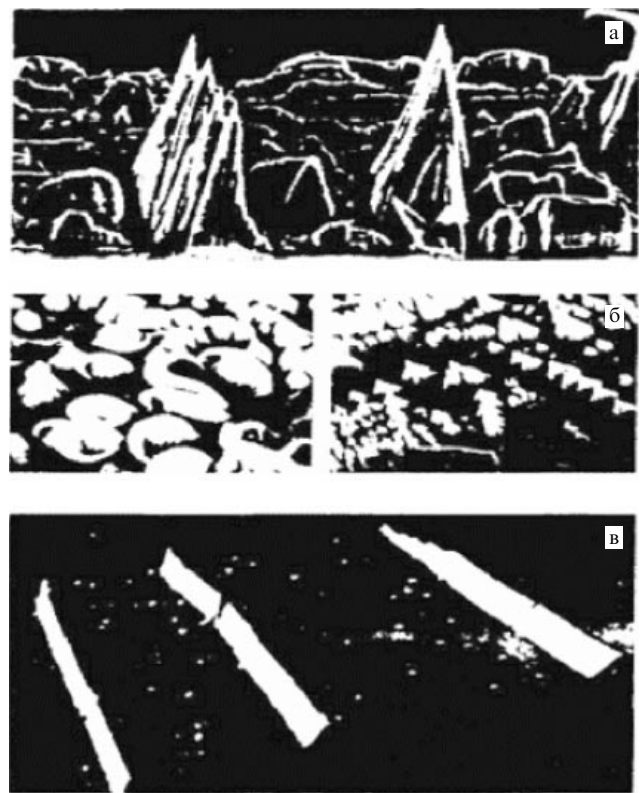


Рис. 2. (а, б) Фотографии поверхности монокристалла меди после ионной обработки под разными углами (увеличение в 10^4 раз). (в) Фотография участка $50 \times 50 \text{ нм}$ той же поверхности после специальной обработки.

$E_V \sim 1 \text{ кВ см}^{-1}$, толщина диффузионного слоя имеет порядок $\xi_D < 10^{-2} \text{ мкм}$, что значительно меньше средних линейных размеров микроострий. С учетом этих обстоятельств распределение зарядов вблизи поверхности можно схематично представить так, как изображено на рис. 3 [32].

Впервые расчеты распределения зарядов в приэлектродной области с учетом шероховатости поверхности были выполнены в работах [20, 32]. Установлены следующие закономерности: 1) приэлектродная область состоит из двух слоев — диффузионного слоя и области неравновесности реакций диссоциация–рекомбинация (см. рис. 3); 2) толщины обоих слоев ξ_D и ξ_d существенно зависят от напряженности внешнего поля (см. (1) и

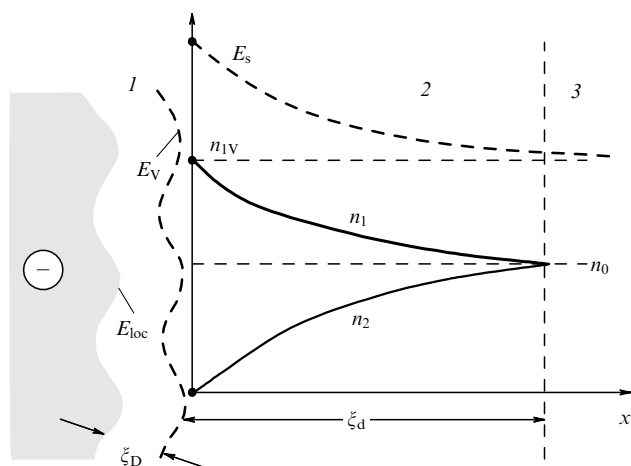


Рис. 3. Структура заряженных слоев в приэлектродной области: 1 — диффузионный слой, 2 — неравновесный слой, 3 — область равновесия реакции диссоциация–рекомбинация.

раздел 3); 3) локальная напряженность поля E_{loc} вблизи микроострия зависит от напряженности поля на внешней части диффузионного слоя E_V и определяется как $E_{loc} = \beta_D E_V$, где β_D — коэффициент усиления за счет зарядов в диффузионном слое.

Надо признать, что хотя подобный детальный анализ, выполненный в [20, 32], и получил одобрение научного сообщества [19], однако на практике такой анализ применяется мало, скорее всего из-за его чрезмерной математической сложности. Можно указать многочисленные эксперименты и соответствующие им расчеты на основе очень простых моделей, результаты которых согласуются с экспериментальными данными. Однако существенным недостатком подобных модельных подходов является введение не вполне ясных с физической точки зрения феноменологических коэффициентов, которые практически всегда принимаются постоянными и, по существу, определяются из эксперимента. Поэтому теории не имеют предсказательной силы в общем случае, что является веским основанием для разработки теории микроскопических процессов на границе металл–жидкий диэлектрик, по крайней мере, в области низковольтных ($\sim 1 \text{ кВ см}^{-1}$) полей.

В настоящей статье обсуждаются новые подходы в теории электропроводности жидких диэлектриков и, по существу, продолжается развитие идей, выдвинутых в цикле работ [8, 20, 32, 35]. Особое внимание уделяется исследованию зависимости феноменологических параметров (констант скоростей ОВ-реакций и т.д.) от внешних параметров (напряженности электрического поля и др.) на основе детализации микроскопических процессов. В частности, показана определяющая роль слабосвязанных поверхностных электродных состояний в контактной электризации жидких диэлектриков и плотных газов в области слабых полей. Рассматривается структура распределения зарядов и напряженности электрического поля в приэлектродной области с учетом диссоциационно-рекомбинационных процессов и переходные процессы, определяющие характерные времена образования зарядовых структур. Обсуждается методика измерения параметров контактных процессов, разработанная на основе проведенных теоретических исследований. Особое внимание уделяется исследованию контактных про-

цессов в жидких диэлектриках. Следует отметить, что электризация по окислительно-восстановительному механизму имеет место в любой слабопроводящей среде, например в воздухе или воде. Поэтому параллельно с обсуждением основной темы исследований рассматривается возможность распространения полученных результатов на газы и электролиты.

2. Постановка задачи

Принято считать, что в низковольтной области (определение см. в разделе 3) проводимость жидкого диэлектрика определяется наличием примесных ионов A^+ , B^- , которые образуются в объеме жидкости за счет неполной диссоциации некоторой соли, растворенной в жидкости в виде ионных пар A^+B^- [1, 2, 7, 8]:



где k_d — константа скорости диссоциации ионных пар, α_{11} — коэффициент парной рекомбинации моноионов A^+ , B^- .

Достаточно полный анализ диссоциационной генерации ионов проводимости дается в обзоре [8], где приведены примеры подобных реакций, поэтому здесь подробно анализировать диссоциационную проводимость мы не будем.

Второй тип генерации зарядов в жидком диэлектрике связан с контактными процессами на поверхности электродов и, в свою очередь, обуславливается рядом механизмов, включая электрохимическую инжекцию [15–20, 32], десорбцию физически адсорбированных зарядов [36], холодную эмиссию электронов с катода [9, 10, 13], а также другие специфические физические механизмы инжекции, возникающие при наличии тонких пленок [9, 21, 22] или микровзрывов микроострий в сверхсильных полях [21, 27], и наконец, инжекцию зарядов из ионитовых мембран в полярную жидкость [33].

Большинство этих процессов математически можно описать заданием граничных условий на инжекторе для плотности инжектируемых зарядов в виде [32, 35]

$$n_i = n_i(E), \quad (3)$$

где $n_i(E)$ — известная функция от среднего поля $E = E_s$ на инжекторе.

Функции $n_i(E)$ называются инжекционными [35], хотя этот термин пока еще не стал общепринятым. Следует иметь в виду, что характер инжекции определяется локальным полем E_{loc} , переход от которого к среднему полю является далеко не тривиальным (см. раздел 4).

В качестве примера укажем вид инжекционной функции восстановительной реакции некоторого электроноакцептора X на катоде:



где $k_{X1}(k_{X2})$ — константа скорости прямой (обратной) реакции.

Принимая во внимание силы изображения, диффузию и миграцию ионов, можно получить [20, 32]

$$n_i = \frac{k_{X1}c_X}{\mu E_{loc} + k_{X2}G(E_{loc})}, \quad (5)$$

где

$$G(E_{\text{loc}}) = \frac{eE_{\text{loc}}}{k_{\text{B}}T} \int_{r_0}^{\infty} \frac{g(x)}{g(r_0)} dx,$$

$$g(x) = \exp\left(\frac{\Pi(x)}{k_{\text{B}}T}\right), \quad \Pi(x) = -eE_{\text{loc}}x + \Pi_1(x).$$

Здесь μ — подвижность ионов X^- , c_X — концентрация нейтралов X на поверхности электрода, r_0 — эффективный размер ионов X^- , $\Pi_1(x) = -e^2/(16\pi\epsilon_0 x)$ — потенциал сил изображения.

По существу соотношение (5) описывает два процесса: переход электронов на адсорбированный электроноакцептор X и последующий активационный переход иона X^- из зоны физической адсорбции поверхности электрода в объем жидкости под действием внешнего электрического поля. При условии $\mu E_{\text{loc}} \ll k_{\text{X}2} G(E_{\text{loc}})$ из (5) получаем инжекционную функцию физически адсорбированных зарядов на металлической поверхности [36]:

$$n_i = \frac{n_0}{G(E_{\text{loc}})}, \quad (6)$$

где $n_0 = k_{\text{X}1}c_X/k_{\text{X}2}$ — постоянная концентрация адсорбированных ионов.

Отметим, что для точечных ионов ($r_0 \rightarrow 0$) функция $G(E_{\text{loc}})$ трансформируется в модифицированную функцию Бесселя нулевого порядка $G(E_{\text{loc}}) \rightarrow I_0(E_{\text{loc}})$, которая в области сильных полей имеет экспоненциальную асимптотику. В этом случае соотношение (6) принимает вид классического выражения, описывающего так называемую инжекцию Шоттки [9, 10, 13, 36].

В случае инжекции зарядов из ионитовой мембраны в полярную жидкость концентрацию инжектируемых ионов на мембране принято считать постоянной, а саму инжекцию называют автономной [16, 17, 19, 33]. Вычисление констант скоростей электронных переходов $k_{\text{X}1}$, $k_{\text{X}2}$ представляет собой очень сложную задачу вследствие, во-первых, отсутствия информации о структуре реальной поверхности (наличие дефектов, шероховатостей, пленок и т.д.), а во-вторых, необходимости учета влияния двойного электрического (диффузионного) слоя, структура которого в общем случае неизвестна.

Наиболее употребительными являются модели одноионной, двухионной и трехионной проводимости. Одноионная модель хорошо описывает проводимость полярного диэлектрика при сильной униполярной инжекции зарядов с мембраны [33]. Двухионная модель применяется для описания низковольтной примесной проводимости любого диэлектрика, так как в этом случае заряды генерируются только диссоциационной реакцией (2). И наконец, трехионная модель дает неплохое согласие с экспериментом в случае, когда имеется как диссоциационная проводимость (обусловленная реакцией (2)), так и инжекция зарядов, вызванная, например, реакцией (4).

Очевидно, что трехионная модель является наиболее общей, и в случае слабых полей она переходит в двухионную диссоциационно-инжекционную, а в случае сильных полей — в одноионную модель униполярной инжекционной проводимости [35]. По этой причине трехионная модель является базовой. Итак, основные уравнения токопереноса (без учета движения жидкости)

имеют вид

$$\text{div}(\epsilon\epsilon_0\mathbf{E}) = e(n_1 - n_2 - n_4), \quad \mathbf{E} = -\nabla\varphi, \quad (7)$$

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} + (-1)^{j-1} \text{div}(\mu_j n_j \mathbf{E}) = \dot{\xi}_j, \quad j = 1, 2, 4; \quad (8)$$

$$\dot{\xi}_1 = \dot{\xi}_2 + \dot{\xi}_4, \quad \dot{\xi}_2 = k_{\text{d}}N - \alpha_{11}n_1n_2, \quad \dot{\xi}_4 = -\alpha_1n_1n_4.$$

Здесь ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость жидкости, ϵ_0 — электрическая постоянная; n_1 , n_2 , n_4 — объемные концентрации ионов A^+ , B^- , X^- ; μ_1 , μ_2 , μ_4 — соответственно их подвижности, N — концентрация ионных пар A^+B^- , которую можно считать постоянной [8], α_1 — коэффициент парной рекомбинации ионов A^+ и X^- , φ — потенциал электрического поля.

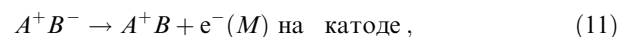
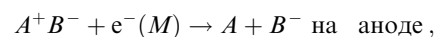
Уравнения (7), (8) следует понимать в смысле механики сплошных сред, т.е. все величины в них являются средними по физически малому, но конечному объему. Следовательно, граничные условия для уравнений (7), (8) должны иметь тот же смысл, т.е. ставиться на усредненных "гладких" поверхностях. Если обратиться к рис. 3, то это обстоятельство означает, что граничные условия должны задаваться на гладкой поверхности S , удаленной от реальной поверхности на расстояние, равное примерно нескольким характерным размерам поверхностных микрообъектов. Эти граничные условия определяются заданием межэлектродной разности потенциалов U (падение напряжения внутри диффузионных слоев обычно мало) и условия непротекания токов ионов A^+ на аноде,

$$\varphi = U, \quad n_1 = 0, \quad (9)$$

и заданием условия непротекания ионов B^- через катод и инжекционной функции ионов X^- на катоде,

$$\varphi = 0, \quad n_2 = 0, \quad n_4 = n_4(E). \quad (10)$$

Строго говоря, примесные ионы A^+ , B^- могут также образовываться на электродах, например, за счет разрядки одного из ионов ионной пары A^+B^- по механизмам [19, 32]:



где $e^-(M)$ обозначает электрон, переходящий на электрод (из электрода).

Обоснованием того, что процессы (11) имеют место, являются не только оценки энергии активации процесса, но и экспериментальные данные. Например, в жидких диэлектриках течение от игольчатого электрода развивается как при положительной, так и при отрицательной полярности иглы [29–31, 37]. Простые оценки показывают, что доля восстанавливающихся (окисляющихся) ионных пар незначительна. Так, по данным [8] концентрация ионных пар даже в хорошо очищенных неполярных диэлектриках составляет не менее 10^{17} см^{-3} , тогда как типичная концентрация инжектируемых ионов имеет порядок 10^{12} см^{-3} . По-видимому, эти процессы интенсивно идут на острийковых электродах и незначительны на слабо искривленных. Детальный микроскопический механизм подобной инжекции мало изучен [19] и требует

отдельного рассмотрения как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения.

Второй тип уравнений и граничных условий носит микроскопический характер и описывает распределение поля и зарядов в диффузионном слое. По существу, это уравнения для одночастичных функций распределения ионов. Вследствие малой толщины диффузионного слоя процессами диссоциации и рекомбинации в его пределах можно пренебречь, однако необходимо принимать во внимание влияние короткодействующих сил, инициируемых поверхностью электрода. Рассмотрим систему уравнений, описывающих распределение ионов A^+ в диффузионном слое катода в отсутствие инжекции ионов B^- , X^- . Введя нормальную к поверхности электрода координату x , получим

$$\begin{aligned} \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E_x}{\partial x} &= en_1, \quad \frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial i_{1x}}{\partial x} = 0, \\ i_{1x} &= -D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} + \mu_1 n_1 E_x + \frac{\mu_1}{e} n_1 f_{1x}, \end{aligned} \quad (12)$$

где E_x , f_{1x} — x -компоненты напряженности поля и короткодействующей силы соответственно, D_1 — коэффициент диффузии. Без ограничения общности граничные условия можно сформулировать для реакции разрядки ионов вида



здесь k_{A1} (k_{A2}) — константа скорости прямого (обратного) электронного перехода. С учетом положений химической кинетики и условий непрерывности тока на внешней части диффузионного слоя граничные условия запишутся как

$$k_{A1}n_1(r_0) - k_{A2}c_A = i_1 \quad \text{при } x = r_0, \quad (14)$$

$$E_x = -E_V, \quad n_1 = n_{1V} \quad \text{при } x = \xi_D, \quad (15)$$

где i_1 — миграционный ток ионов A^+ ; E_V , n_{1V} — значения поля и плотности ионов A^+ на внешней границе диффузионного слоя, которые должны определяться из внешней задачи (см. раздел 4), ξ_D — неизвестная толщина диффузионного слоя, подлежащая определению, c_A — концентрация продукта A на поверхности электрода.

Задача (12), (14), (15) лежит в основе вычисления искомых величин β_D , ξ_D и характерного времени формирования стационарного распределения зарядов в приэлектродных слоях.

3. Структура неравновесных слоев

Мы начнем с изучения стационарных приэлектродных структур в области слабых полей, когда инжекция зарядов незначительна. Это означает, что $n_4 = 0$, а омическая проводимость определяется коэффициентом $\sigma = e(\mu_1 + \mu_2)n_0$, где $n_0 = \sqrt{k_d N / \alpha_{11}}$ — равновесная концентрация ионов A^+ , B^- вдали от электродов. Вследствие того, что вблизи анода (катода) положительные (отрицательные) заряды "оттягиваются" от электрода, происходит нарушение равновесности реакции диссоциации — рекомбинация (2). В результате вблизи электродов образуются неравновесные слои толщиной порядка

$$\xi_d \approx \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E_0}{en_0} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E_0 (\mu_1 + \mu_2)}{\sigma}, \quad (16)$$

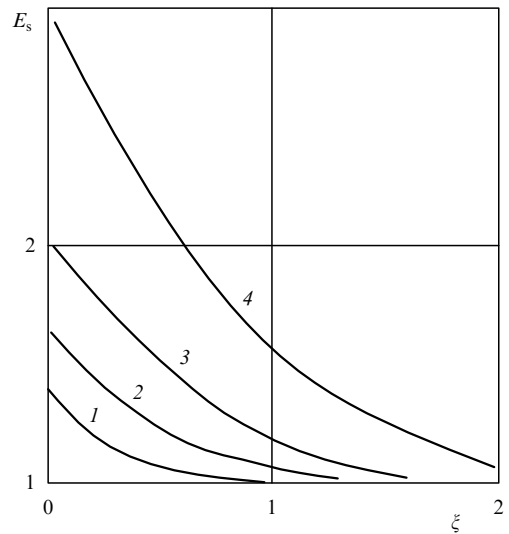


Рис. 4. Распределение поля в неравновесном слое при $\sigma_A = f_A = 0$; $\xi = x/\xi_d$. Кривая 1 соответствует $\beta_2 = 0,5$, 2 — $\beta_2 = 1,0$, 3 — $\beta_2 = 2,0$, 4 — $\beta_2 = 5,0$.

где E_0 — напряженность электрического поля на границе равновесной и неравновесной зон (см. рис. 3).

Впервые образование неравновесных слоев с толщиной, определяемой соотношением (16), было отмечено в работе [38] при исследовании электропроводности в плотных слабопроводящих газах и вновь описано в случае жидких диэлектриков при отсутствии инжекции в [35, 39–41] (рис. 4). Другой тип структуры приэлектродных слоев наблюдался в растворе трансформаторного масла с йодом при медных электродах [42]. Как было отмечено в разделе 2, в таких растворах на катоде происходит восстановительная реакция с образованием отрицательных ионов (электрохимическая инжекция). В этом случае возможно образование так называемых биполярных заряженных слоев, причем заряд слоя, прилегающего к электроду, имеет тот же знак, что и полярность электрода (рис. 5). Физика образования

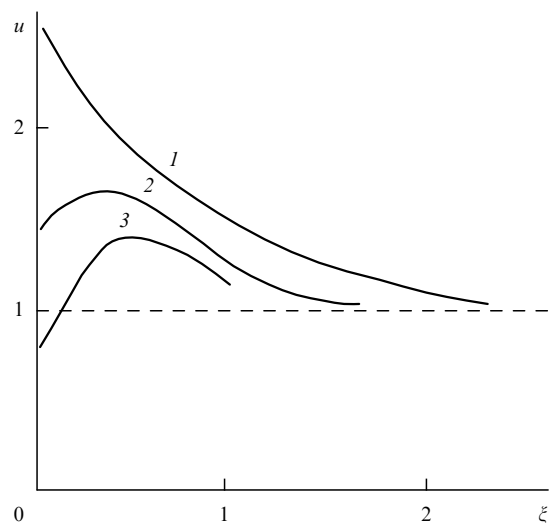


Рис. 5. Распределение безразмерной напряженности поля $u(\xi)$ в неравновесной приэлектродной области ($\xi = x/\xi_d$) при $\beta_2 = 1$, $\beta_4 = 0,2$: 1 — $\sigma_A = 0$; 2 — $\sigma_A = 4$; 3 — $\sigma_A = 10$.

таких структур довольно проста: при малой подвижности инжектируемых ионов зона их рекомбинации с гетероионами смещается внутрь неравновесного слоя, в результате чего область, примыкающая к электроду, обогащается инжектируемыми гомоионами, а область, граничащая с жидкостью, — гетероионами. Факт наличия таких слоев можно установить по колебательному движению малой дисперсной частицы (размер которой сравним с толщиной неравновесной зоны) вблизи электрода. Колебание частицы связано с тем, что, попадая в разные по знаку заряда слои, частица перезаряжается, что приводит к изменению направления действия кулоновской силы. Из соотношения (16) следует, что толщина неравновесного слоя линейно возрастает с увеличением поля. Однако при наличии инжекции размер области неравновесности увеличивается значительно быстрее, так что в достаточно сильных полях заряженная гомозарядами область распространяется на весь межэлектродный промежуток и реализуется униполярная инжекционная проводимость [35].

Приведем некоторые оценки. При типичных значениях $E_0 = 100 \text{ кВ м}^{-1}$, $\mu_1 \sim \mu_2 \sim 10^{-8} \text{ м}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $\sigma \sim 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, $\varepsilon \sim 2$ из (16) получаем $\xi_d = 0,2 \text{ мм}$. Таким образом, приэлектродные неравновесные слои имеют макроскопический размер и их вполне можно наблюдать с помощью обычных экспериментальных методов (например зондовых, как в работе [42]).

Изложим кратко методику и результаты теоретических исследований структуры неравновесных слоев в общем случае. Для определенности рассмотрим катод.

Распределение поля и концентраций зарядов выражаются в виде

$$E_x = -u(\xi) E_0, \quad n_j = p_j(\xi) n_0, \quad (17)$$

где $u(\xi)$, $p_j(\xi)$ — универсальные функции, определяемые как решение следующей краевой задачи:

$$\begin{aligned} \frac{du}{d\xi} &= p_1 - p_2 - \sigma_A p_4, \quad (-1)^j \frac{d(\beta_j p_j u)}{d\xi} = \Sigma_j, \\ \Sigma_1 &= \Sigma_2 - \sigma_A (1 + \beta_4) p_1 p_4, \quad \Sigma_2 = (1 + \beta_2)(1 - p_1 p_2), \\ \Sigma_4 &= -(1 + \beta_4) p_1 p_4; \end{aligned} \quad (18)$$

$$\beta_j = \frac{\mu_j}{\mu_1}, \quad j = 1, 2, 4; \quad \sigma_A = \frac{n_i(E_0)}{n_0};$$

$$\xi = 0: p_4 = f_A \equiv \frac{n_i(E)}{n_i(E_0)}, \quad p_2 = 0;$$

$$\xi \gg 1: u \rightarrow 1, \quad p_1 \rightarrow 1,$$

где $\xi = x/\xi_d$, x — нормальная к поверхности электрода координата с началом на катоде, направленная в глубь жидкости, $u = E_x/E_0$, $p_j = n_j/n_0$.

Результаты аналитических и численных исследований [43] задачи (18) выявили следующие закономерности.

В отсутствие инжекции ($\sigma_A = f_A = 0$) функция u зависит только от отношения подвижностей $\beta_2 = \mu_2/\mu_1$: $u = u(\xi, \beta_2)$, причем с ростом подвижности гомоионов (ионов того же знака, что и полярность электрода) значения функции u увеличиваются, т.е. возрастание поля вблизи электрода становится интенсивнее (см. рис. 4). Поскольку подвижность положительных ионов обычно больше, чем отрицательных [8–10], то поле

вблизи анода также должно быть больше, чем вблизи катода (при плоской геометрии электродов). Неравновесные слои обогащаются гетероионами, так что приэлектродные области приобретают заряды по знаку противоположные полярности электрода.

При наличии инжекции возможно образование так называемых биполярно заряженных слоев. Причем заряд слоя, примыкающего к электроду, имеет тот же знак, что и полярность электрода (см. рис. 5). Расчеты показали [43], что образование таких структур возможно при выполнении следующих условий: 1) имеется достаточно высокий уровень инжекции гомозарядов (в задаче (18) параметр $\sigma_A \geq 1$); 2) подвижность инжектируемых ионов меньше подвижности примесных ионов (в задаче (18) должно быть $\beta_4 < 1$).

Далее, из соотношений (17) следует, что величины $E_s \equiv E_x(0) = u(0)E_0 \equiv E_V$, $n_{2s} = p_2(0)n_0 \equiv n_{2V}$, по существу, определяют значения поля и концентрации гетероионов на внешней части диффузионного слоя (см. рис. 3). Обратим также внимание на то, что среднее поле E_s и концентрация гетероионов n_{2V} возрастают линейно с увеличением соответственно поля и примесной проводимости (концентрации n_0), т.е. с ростом омической проводимости толщина неравновесных слоев уменьшается, однако пиковые значения напряженности поля увеличиваются. На практике эта закономерность может проявляться в зависимости инжекционного тока от примесной проводимости, что часто отмечается в экспериментальных исследованиях [37].

4. Структура диффузионного слоя

В данном разделе мы покажем, что диффузионный слой состоит из двух подслоев: адсорбционного и собственно диффузионного. Вычислим аналитические выражения для распределения поля и зарядов в каждом подслое, на основании которых покажем, что локальное поле на поверхности электрода E_{loc} и поле на внешней части диффузионного слоя E_V связаны соотношением $E_{loc} = \beta_D E_V$, где β_D — коэффициент усиления поля диффузионным слоем ($\beta_D > 1$). Далее будут даны аналитические выражения для поверхностного заряда q_s и емкости C_s , которые в принципе можно определить экспериментальными методами. Так как заряд q_s обратно пропорционален константе скорости разрядки ионов k_1 , то измерение q_s даст величину k_1 .

Для определенности будем рассматривать диффузионный слой на катоде. В стационарном случае из (12) получаем уравнения

$$\begin{aligned} \varepsilon \varepsilon_0 \frac{dE_x}{dx} &= en_1, \\ -D_1 \frac{dn_1}{dx} + \mu_1 n_1 E_x + \frac{\mu_1}{e} n_1 f_{1x} &= -i_1 \equiv -\mu_1 n_{1V} E_V, \end{aligned} \quad (19)$$

граничные условия для которых имеют вид (14), (15).

Учитывая, что радиус действия силы изображения значительно меньше толщины диффузионного слоя ξ_D , в диффузионном слое можно выделить два подслоя: первый определяет область физически адсорбированных зарядов, в которой короткодействующая сила значительно больше силы Кулона: $|f_{1x}| \gg e|E_x|$, и второй — собственно диффузионный подслой, в котором выполняется обратное неравенство $|f_{1x}| \ll e|E_x|$.

Для адсорбционного подслоя из (19) получим

$$n_1 = n_{1*} \exp\left(-\frac{\Pi_1(x)}{k_B T}\right), \quad (20)$$

где n_{1*} — значение концентрации $n_1(x)$ на границе адсорбционного подслоя, т.е. при $x = x_*$; значение x_* определяется из условия $-\Pi_1(x_*) \approx k_B T$, отсюда

$$x_* \approx \frac{e^2}{16\pi \varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \equiv \xi_{\text{ad}}. \quad (21)$$

Для неполярного диэлектрика при $\varepsilon \sim 2$ и $T = 300$ К имеем $\xi_{\text{ad}} \approx 100$ Å, что значительно меньше типичных значений толщины диффузионного слоя $\xi_D \geq 3 \times 10^3$ Å, поэтому сделанные предположения являются корректными.

В пределах диффузионного подслоя $\xi_{\text{ad}} \leq x \leq \xi_D$ система уравнений (19) в приближении квазиравновесного распределения зарядов $i_1 \ll \mu_1 n_1 |E_x|$ (которое можно также записать в виде легко проверяемого критерия $C_D \equiv en_{1V} \xi_D / (\varepsilon \varepsilon_0 E_V) \ll 1$) имеет решение

$$E_x = -E_V \frac{1 + C_1 \exp(-\xi)}{1 - C_1 \exp(-\xi)}, \quad (22)$$

где

$$\xi = \frac{x}{\xi_D}, \quad C_1 = 1 + \frac{1}{C_*} - \sqrt{\left(1 + \frac{1}{C_*}\right)^2 - 1}, \quad C_* = \frac{en_{1*} \xi_D}{\varepsilon \varepsilon_0 E_V}.$$

Таким образом, как в решении (20), так и в (22) неопределенным остался параметр n_{1*} . Этот параметр можно получить, используя граничное условие (14):

$$n_{1*} = \frac{n(r_0)}{K_{1A}} = \frac{i_1 + k_{A2} c_A}{K_{1A} k_{A1}}, \quad i_1 = \mu_1 n_{1V} E_V, \quad K_{1A} = \exp\left(\frac{\xi_{\text{ad}}}{r_0}\right). \quad (23)$$

Здесь K_{1A} — коэффициент адсорбции ионов A^+ за счет действия сил изображения.

Из соотношения (22) видно, что толщина диффузионного слоя определяется величиной ξ_D . Коэффициент усиления за счет диффузионного подслоя может быть найден из (22) при $\xi \rightarrow 0$:

$$|E_x(0)| = \beta_{D2} E_V, \quad \beta_{D2} = \sqrt{1 + 2C_*}. \quad (24)$$

Поле внутри адсорбционного подслоя $r_0 \leq x \leq \xi_{\text{ad}}$ с учетом (21) определяется как

$$E_x = -\frac{en_{1*}}{\varepsilon \varepsilon_0} \int_x^{\xi_{\text{ad}}} \exp\left(\frac{\xi_{\text{ad}}}{x}\right) dx - \beta_{D2} E_V. \quad (25)$$

Отсюда получаем окончательное выражение для локального поля E_{loc} и коэффициента усиления β_D :

$$E_{\text{loc}} = |E_x(r_0)| = \beta_D E_V, \quad \beta_D = \beta_{D1} + \beta_{D2}, \quad (26)$$

$$\beta_{D1} = \frac{en_{1*}}{\varepsilon \varepsilon_0 E_V} \int_x^{\xi_{\text{ad}}} \exp\left(\frac{\xi_{\text{ad}}}{x}\right) dx, \quad \beta_{D2} = \sqrt{1 + 2C_*}.$$

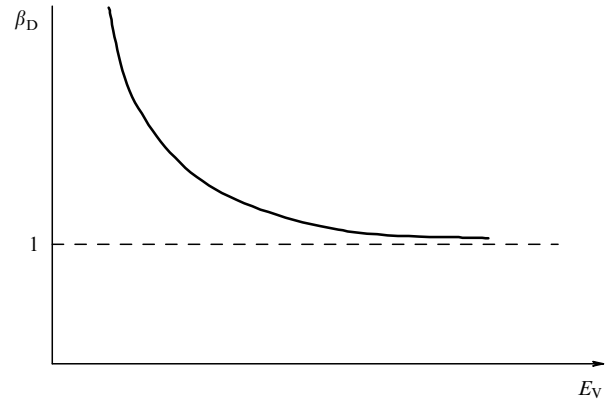


Рис. 6. Схематичный вид зависимости коэффициента усиления β_D от внешнего поля.

Соотношения (26) с учетом (22), (23) и общей зависимости констант k_{A1} , k_{A2} от поля (k_{A1} экспоненциально возрастает, k_{A2} экспоненциально убывает [19, 20]) позволяют сделать вывод о монотонном убывании коэффициента β_D с возрастанием внешнего поля, так что $\beta_D \rightarrow 1$ в сильных полях. Зависимость β_D от E_V схематично представлена на рис. 6.

Хотя нами получено аналитическое выражение для коэффициента усиления β_D и определен вид его зависимости от внешнего поля, сделать какие-либо выводы о конкретных численных значениях β_D невозможно из-за отсутствия информации о константах скоростей реакции разрядки k_{A1} , k_{A2} . Тем не менее полученный результат имеет важное значение, так как позволяет решить обратную задачу: определение по характеристикам диффузионного слоя скоростей реакций k_{A1} , k_{A2} . Действительно, используя (22), (25), можно найти падение напряжения в диффузионном слое

$$\Delta\varphi = \int_{r_0}^{\xi_D} E_x dx,$$

поверхностный заряд

$$q_s = e \int_{r_0}^{\xi_D} n_1 dx = \varepsilon \beta_D E_V \quad (27)$$

и отсюда получить емкость диффузионного слоя

$$C_s = \frac{q_s S}{\Delta\varphi},$$

где S — площадь электрода.

Величину q_s можно определить, измеряя характеристики переходного процесса (см. раздел 6.3), а C_s — по сопротивлению ячейки в переменном поле. По этим данным в принципе определяются и значения k_{A1} , k_{A2} .

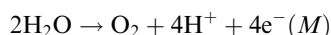
5. Кинетика элементарного акта

5.1. Современное состояние

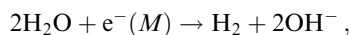
Изучение электронных переходов на границе твердое тело–жидкость (газ) основывается на двух подходах: физическом [34, 44, 45] и электрохимическом [46–51], в

которых, как и в теории объемной электропроводности [8], существуют разные методы, представления, терминология и предположения. Электрохимическая кинетика разработана в основном для водных растворов и основана на следующих положениях.

1. Электронные переходы называют *окислительно-восстановительными* реакциями или *электродным процессом*. В основном изучают электродные процессы разрядки ионов, например разрядку ионов на катоде по схеме (13). Вследствие высокой химической активности воды как растворителя ОВ-реакции могут быть очень сложными. В простейшей классификации можно выделить *обратимые* реакции, например перезарядка ионов, и *необратимые*, которые составляют подавляющее большинство, например, реакция разложения воды с выделением ионов водорода на аноде



и гидроксильной группы на катоде



которые идут в сравнительно слабых полях (в плоском конденсаторе при напряженности среднего поля порядка 100 В см^{-1}).

Отметим, что органические жидкости, составляющие подавляющее большинство жидких диэлектриков, довольно интенсивно поглощают воду. Например, предельная растворимость воды в неполярном бензоле при температуре 20°C по массовой концентрации составляет $0,163\%$ и в полярном нитробензоле — $0,19\%$ (см. [52, с. 692]), что в единицах объемной концентрации составляет $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Если учесть, что типичная объемная концентрация зарядов в жидких диэлектриках 10^{12} см^{-3} , то становится вполне понятной роль воды в электропроводности технических жидких диэлектриков и сопутствующих эффектах (электроконвекции и т.д.).

Кроме того, реакции могут сопровождаться изменением структуры поверхности электрода: либо его растворением, либо, наоборот, выделением продуктов реакции на его поверхности (см. разделы 5.1, 5.2).

2. Вводится так называемый *потенциал электрода* η . Это особая величина, которая не имеет ничего общего с потенциалом электрического поля заряда. Измеряется η с помощью чувствительного вольтметра как разность потенциалов между исследуемым электродом (на поверхности которого идет электрохимический процесс) и стандартным электродом (водородным или каломельным [48]). Обычно измеряется электрический ток j как функция η или зависимость тока от времени $j(t)$ — ампер-временная (АВ) характеристика. Типичная схема измерительной установки приведена на рис. 7а, которую можно представить в виде эквивалентной схемы, изображенной на рис. 7б. Отметим, что ввиду малости толщин ДЭС их омическим сопротивлением обычно пренебрегают.

При условии $R_{\text{ш}} \gg R_A$ прохождение тока в цепи описывается уравнением

$$\frac{d\eta}{dt} = R_A \frac{dj}{dt} + \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) j. \quad (28)$$

Так как величины $\eta(t)$, $j(t)$ измеряемы, то используя это уравнение можно вычислить емкость ДЭС на исследуе-

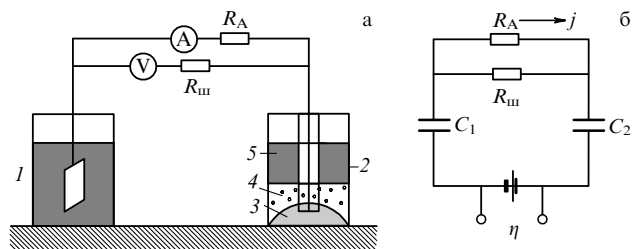


Рис. 7. (а) Схема экспериментальной установки: 1 — исследуемая ячейка, 2 — стандартный электрод (каломельный); 3 — ртуть, 4 — каломель HgCl_2 , 5 — водный раствор HCl . (б) Эквивалентная схема. R_A , $R_{\text{ш}}$ — сопротивления амперметра и шунта вольтметра; C_1 , C_2 — емкости ДЭС на исследуемом и стандартном электродах.

мом электроде C_1 . Разумеется, описанная экспериментальная процедура требует оговорок, поскольку емкость C_1 в общем случае является функцией η [47, 48] и расчеты по уравнению (28), по существу, являются оценочными.

Для определения кинетических характеристик электродного процесса необходимо располагать дополнительной информацией об ионном составе жидкости. Так, предполагается, что в слабопроводящих средах (воздухе, жидких диэлектриках и т.д.) проводимость обуславливается моноионами и ионными комплексами (ионными парами, тройками и т.д. [8]), для определения которых необходимо проводить дополнительные измерения. Это особенно актуально в связи с проблемой статической электризации органических жидкостей [53–59]. В этом случае методика изучения контактных процессов несколько отличается от рассмотренной выше в этом разделе. Типичная схема установки представлена на рис. 8 [57]. Предполагается, что на поверхности трубы, контактирующей с жидкостью, происходит разделение зарядов, обусловленное в основном двумя механизмами. Первый связан с адсорбцией зарядов с последующим образованием ДЭС, диффузионная часть которого выносятся жидкостью в резервуар, заряжая его. Вторым механизмом обусловлен электродным процессом. Исследования, проведенные в работе [57], показали, что адсорбционные механизмы отвечают за электризацию при течении по трубе из диэлектрического материала (тефлон), а окислительно-восстановительные механизмы — при течении по металлическим трубам.

Отметим, что существуют иные точки зрения: так, в работах [55, 56] предполагается, что электризация жидкости в металлических трубах происходит по адсорбционному механизму.

С другими электрохимическими методами исследования ОВ-процессов можно ознакомиться в работе [60].

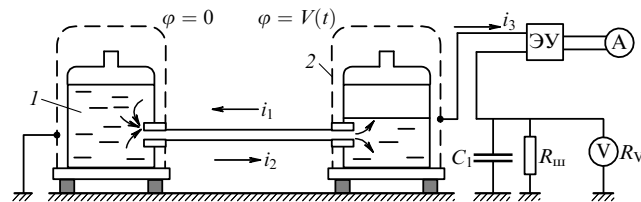


Рис. 8. Схема установки по изучению электризации жидкости [57]: 1 — исследуемая жидкость, 2 — ячейка Фарадея, ЭУ — электрометрический усилитель.

3. В электрохимической кинетике можно условно выделить две основные проблемы [48].

Первая — это объяснение явления приобретения электродом заряда при погружении его в электролит. В электрохимии это явление называется *поляризацией* электрода. Считается, что зарядка металлического электрода происходит в результате либо перехода ионов из ионного остова металла в раствор (электрод заряжается отрицательно), либо, наоборот, присоединения положительных ионов из раствора к кристаллической решетке металла (электрод заряжается положительно). В равновесном случае эта задача решается термодинамическим методом: приравниваются химические потенциалы положительного иона в металле μ^m (считается, что $\mu^m = \text{const}$) и в растворе $\mu = \mu^0 + k_B T \ln c_i - e\varphi$, где c_i — концентрация ионов, φ — потенциал электростатического поля, создаваемый ионами и заряженным электродом. Отсюда следует, что электрический потенциал электрода φ_{el} зависит от концентрации ионов в растворе по логарифмическому закону

$$\varphi_{el} = \varphi^{(0)} + \varphi_0 \ln c_i = \varphi_0 \ln \left(\frac{c_i}{c_i^*} \right), \quad (29)$$

где $\varphi^{(0)} = (\mu^0 - \mu^m)/e$, $\varphi_0 = k_B T/e$, $\varphi^{(0)} = -\varphi_0 \ln c_i^*$.

Уравнение (29) показывает, что при концентрации $c_i = c_i^*$ электрод не заряжается, при $c_i > c_i^*$ заряжается положительно, при $c_i < c_i^*$ — отрицательно. Это уравнение справедливо только для слабоконцентрированных растворов. При значительной концентрации вместо c_i необходимо использовать так называемую активность иона a_i . Формально активность представляется в виде $a_i = f_i c_i$, где f_i — коэффициент активности, который является безразмерной величиной, $f_i < 1$. Отсюда видно, что активность — это эффективная концентрация, которая меньше истинной концентрации c_i . Дело в том, что в ионных растворах лимитирующей стадией является процесс сближения ионов либо их миграция во внешних полях. Поэтому введение понятия активности позволяет учесть экранирующее действие ионного облака, образующегося около иона в высококонцентрированных растворах. Надо признать, что такая замена является формальным приемом, так как определение активности иона представляет собой чрезвычайно сложную задачу [2].

Вторая основная проблема — это предсказание вольтамперной характеристики (ВАХ) электрода, которую в электрохимии часто называют *полярограммой* [46–48]. Обычно определяют связь между проходящим через электрод суммарным током j и перенапряжением $\Delta\varphi$, которое находится как разность между произвольным значением потенциала электрода φ и его равновесным значением φ_{el} . В этом случае в электрическую цепь, представленную на рис. 7, включают источник напряжения. Следует отметить, что в электрохимических системах ВАХ имеют самый разнообразный вид и их форма зависит от множества факторов. Поэтому при классификации ВАХ необходимо указывать, какой процесс дает основной вклад в формирование тока (этот процесс называют *лимитирующей стадией*). Так, при мгновенной разрядке ионов лимитирующей стадией является транспорт ионов к электроду. В этом случае говорят о *диффузионной кинетике*. Если разрядка ионов происходит за конечное время, то говорят о теории *замедленного*

разряда [49]. Следует также иметь в виду, что электрохимические процессы существенно зависят не только от типа иона, состава электролита и материала электрода, но и от поверхностной структуры электрода (наличия шероховатостей, адсорбционных центров, оксидных пленок и т.д. [48]). Из этих данных неизбежно следует вывод о том, что электродные процессы интенсивнее всего проходят на микроостриях реальных электродов, где локальное электрическое поле на много порядков больше поля плоской поверхности. Именно последнее обстоятельство положено в основу таких технологий, как электрохимическая полировка поверхности металла, пассивация поверхности и т.д.

В простейшем случае разрядки ионов одного типа при конечной скорости разряда ВАХ была определена эмпирически Тафелем в 1905 г.:

$$\Delta\varphi = a + b \ln j,$$

где a, b суть некоторые константы.

В дальнейшем эта зависимость была обобщена и приведена к виду [46–49]

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha \Delta\varphi}{k_B T} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) \Delta\varphi}{k_B T} \right) \right], \quad (30)$$

где j_0 называется током обмена, α — коэффициентом переноса.

В случае многоионных систем ВАХ обычно имеет ступенчатый вид, причем каждая ступень соответствует дополнительному току, обусловленному началом разряда иона какого-либо сорта. В качестве примера приведем ВАХ водного раствора $\text{PbCl}_2 (10^{-3} \text{ моль}) + \text{CdCl}_2 (5 \times 10^{-4} \text{ моль}) + \text{KCl} (1 \text{ моль})$, представленную на рис. 9 (кривая 1) [48]. Кривая 2 соответствует ВАХ раствора 1 моля KCl . Из рисунка видно, что кривая 1 имеет две ступени. Первая ступень связана с началом разрядки ионов Pb^{2+} , вторая — с дополнительным вкладом от разрядки ионов Cd^{2+} . Необходимо отметить, что микроскопическая теория, объясняющая ступенчатые ВАХ многоионных систем, не разработана вплоть до настоящего времени, а важность их открытия была отмечена присуждением в 1959 г. Нобелевской премии чешскому ученому Я. Гейровскому.

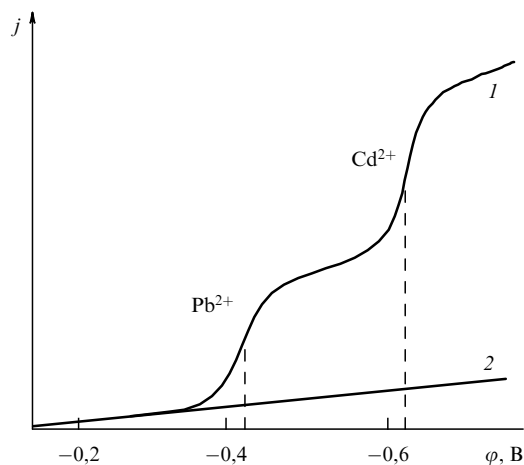


Рис. 9. Полярограммы (ВАХ) многоионной системы.

По существу, практически во всех теоретических работах последних десятилетий основное внимание уделялось выводу формулы (30) исходя из микроструктуры жидкости. Идея теоретических построений довольно проста: необходимо учесть влияние растворителя (в электрохимических терминах — *сольватацию* иона) и воздействие тепловых флуктуаций (по существу фононов) на электронные переходы. На этом пути были получены обобщающие результаты применительно к реакциям в полярных растворителях, с которыми можно ознакомиться в упрощенной форме в монографии [49] и в более обстоятельном виде, на основе квантово-механических расчетов — в обзорах [50, 51]. Однако, как и любой первый шаг, эти результаты являются ограниченными, так как не учитывают реальную структуру поверхности электрода и химические свойства реагента. Несмотря на тот очевидный факт, что электронный переход происходит при непосредственном контакте иона с поверхностью (поэтому ион и является хемосорбированным), тем не менее, существует такое крайнее суждение, вполне соответствующее модельным представлениям электрохимиков [45, с. 93]: "Представление об «электронных переходах» при хемосорбции как о переходах с адсорбата на адсорбент должно быть изгнано из работ по хемосорбции и катализу подобно тому, как в свое время представление об электронных орбитах было изгнано из теории атома". Подобная точка зрения обусловлена прежде всего иными подходами при исследовании поверхностных процессов и основана на представлениях зонной модели проводимости, в которой вводятся такие понятия, как *поверхностный энергетический уровень* (вместо иона) и задача об электронном переходе из электрода на ион (или наоборот) трактуется как переход из объемной зоны проводимости на поверхностное энергетическое состояние [34, 44, 45]. На наш взгляд, физический подход является более целесообразным, поскольку позволяет полнее учесть особенности структуры поверхности и электронные свойства как электрода, так и реагента. Например, если переходы осуществляются из зоны проводимости, целесообразно использовать методы физической кинетики, вводя такие понятия, как длина свободного пробега, сечение захвата и т.д. С другой стороны, при анализе переходов для локализованных состояний больше подходят квантово-механические (по существу химические) методы. Наконец, электронные переходы для поверхностных состояний, когда электроны могут свободно перемещаться вдоль поверхности, либо переходы в газовой фазе целесообразно рассматривать только с позиций физической кинетики [44].

Естественно поставить вопрос: что можно использовать из хорошо разработанных и апробированных методов расчета поверхностных электронных переходов применительно к проводимости в высоковольтных полях как в плотных слабопроводящих газах, так и в жидких диэлектриках? По-видимому, ответ на этот вопрос не прост, поскольку наличие высоковольтного поля не только порождает новые процессы, такие как холодная эмиссия электронов, появление новых поверхностных электронных состояний (см. раздел 5.2) и т.д., но и может перестраивать геометрическую структуру поверхности, что убедительно показано в обзоре [27]. Как уже отмечалось в разделе 5.1, эти процессы имеют место и в классической электрохимии (например, элект-

рополировка поверхности может быть объяснена только тем, что электрохимические реакции интенсивнее всего происходят на микроостриях шероховатого электрода). Не будет преувеличением сказать, что классическое представление о плоской поверхности с образующимся на ней ДЭС является ограниченным и, по существу, бесплодным для объяснения электронных процессов в высоковольтных полях. Нам представляется, что комбинация классического подхода с учетом геометрической неоднородности поверхности будет дальнейшим шагом в понимании электрофизических поверхностных процессов. Именно эти соображения положены в основу модели поверхности, схематически представленной на рис. 3. Одним из результатов такого подхода является вывод о том, что распределение зарядов в приэлектродной области в высоковольтном поле качественно отличается от представлений классической электрохимии и количественно описывается совершенно другими параметрами.

В связи с вышеизложенным, возникает важный вопрос о физическом смысле констант скоростей электронных переходов в реакциях (4), (13) и их зависимости от напряженности внешнего поля, инициирующего эти переходы. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо вначале провести исследование электронной структуры поверхности твердого тела в высоковольтном поле, а затем перейти к расчетам вероятности электронных переходов.

5.2. Поверхностные электронные состояния

Поверхностные электронные состояния (ПЭС) играют важную роль в теории полупроводников, так как именно они определяют контактные электронные свойства [34]. Реальная поверхность любого металла покрыта оксидной пленкой, свойства которой ближе к полупроводниковым, то же самое можно сказать и о любом металлическом электроде. По определению ПЭС связаны только с узкой областью вблизи поверхности, где свойства кристалла сильно отличаются от свойств бесконечной кристаллической решетки. В этой области возникает неравномерное распределение зарядов как по нормали к поверхности, так и вдоль нее; имеются специфические центры адсорбции электронов, связанные с дефектами кристаллической решетки, геометрическими неоднородностями и т.д. В качестве примера приведем схему распределения поверхностных электронов на границе кристалла кремния, покрытого оксидной пленкой SiO_2 (рис. 10) [34]. Из рисунка видно, что по мере продвижения от свободной поверхности (т.е. оксида кремния) к кристаллу кремния ПЭС изменяются, последовательно переходя от локализованных состояний 1, 2 (обусловленных наличием ловушек, образованных за счет адсорбции молекул воды с последующим формированием связей $\text{Si}-\text{OH} \dots \text{HO}-\text{Si}$) к состояниям медленных 3 и быстрых 4 поверхностных электронов и, наконец, к рекомбинационным состояниям 5.

Следует отметить, что окисление металлической поверхности является довольно быстрым процессом и в экспериментах с типичными металлами (Al, Cu, а также нержавеющая сталь) наличие оксидных пленок является неизбежным фактором. Например, по данным [61–63] выдерживание на воздухе первоначально неокисленных электродов (Al, нержавеющая сталь) даже в течение 15 мин создает оксидную пленку, значительно снижающую пробивное напряжение. Согласно [64], оксидная

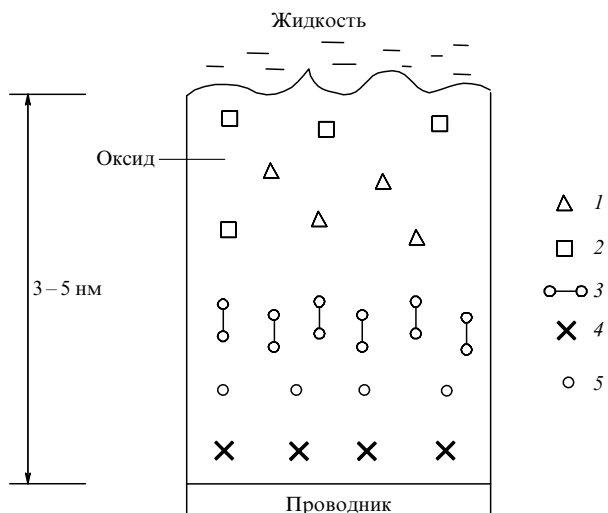


Рис. 10. Структура гетероперехода проводник-оксид: 1 (2) — электронные (дырочные) ловушки, 3 — медленные, 4 — быстрые, 5 — рекомбинационные электронные состояния.

пленка на поверхности нержавеющей стали состоит на 90 % из Cr_2O_3 и на 10 % из Fe_2O_3 . На поверхности медного электрода, окисленного в воздухе, оксидная пленка, состоящая из Cu_2O , имеет толщину порядка 100–200 Å [65]. Более того, структура поверхности электрода (как состав, так и форма) может изменяться по мере прохождения тока [13]. Например, в растворе трансформаторного масла с йодом на поверхности неокисленного медного электрода образуется йодид меди CuI [66], который обладает высокими акцепторными свойствами (примерно в 4 раза выше, чем поверхность неокисленного Al [12]).

Прохождение тока через тонкие диэлектрические пленки сопровождается довольно сложными процессами (туннелирование электронов, люминесценция, эффекты памяти и т.д.), которые определяются толщиной пленки, ее диэлектрическими свойствами и структурой, напряженностью внешнего поля и т.д. Эта тема разработана достаточно глубоко в связи с широкими физическими приложениями в полупроводниковых устройствах (см., например, обстоятельный обзор в справочнике [67]).

Если исходить из структуры оксидного слоя, представленной на рис. 10, то прохождение тока можно представить тремя процессами: 1) переход электронов из металла в оксидный слой; 2) захват электронов ловушками оксидного слоя и их транспорт к границе

раздела оксид–жидкий диэлектрик; 3) активационный переход зарядов из оксидного слоя в жидкий диэлектрик. Разумеется, эта схема может нарушаться, например, в случае пористого оксидного слоя (рис. 11б) либо в области кончика микроострия, когда захват электронов может осуществляться непосредственно ловушками (ионами, электроноакцепторами) жидкого диэлектрика. Вольтамперная характеристика определяется лимитирующей стадией, поэтому каждый из вышеперечисленных процессов необходимо исследовать отдельно.

Так, в случае пленок микронной толщины (в отсутствие туннелирования) при так называемом омическом контакте оксида с металлом и свободном обмене ионов между оксидной пленкой и диэлектриком лимитирующей стадией является прохождение тока через оксид в так называемом режиме ограниченного пространственного заряда (ОПЗ). Простые вычисления приводят к следующей зависимости, полученной Моттом и Генри [67, 68]:

$$J = \frac{9\mu\epsilon\epsilon_0}{8d^3} U^2, \tag{31}$$

где d — толщина оксидной пленки, ϵ — ее диэлектрическая проницаемость, μ — подвижность зарядов (электронов или ионов) в пленке, U — падение напряжения на границах пленки (разность потенциалов между металлом и границей оксид–диэлектрик).

Квадратичные ВАХ часто наблюдаются при атмосферном коронном разряде [69, 70] и в технических жидких диэлектриках [9, 20, 31, 35, 37]. Необходимо отметить, что квадратичность ВАХ проявляется вне зависимости от формы электрода (плоский или острый-коневый), специальной обработки поверхности или специальных требований, скажем, к жидкости или материалу электрода. В качестве примера приведем результаты исследований [71, 72] по измерению ВАХ в сжиженных газах (H_2 , He , Ar , O_2) и бензоле в системе электродов вольфрамовая игла–плоскость (радиус закругления иглы $\sim 10^{-4}$ см, расстояние от кончика иглы до плоскости 0,3 см). На рисунке 12 изображена типичная ВАХ, которая на начальном участке довольно точно описывается квадратичной зависимостью $\sqrt{J} \sim 2,4U$.

В связи с обсуждаемой проблемой контактной ионизации естественно рассмотреть ВАХ в газовом коронном разряде. Подобные исследования хорошо известны, и мы приведем результаты наших измерений для стального и медного острых электродов в системе игла–кольцо (расстояние между кончиком иглы и кольцом 6 мм, радиусы закругления $\sim 0,04$ мм и $\sim 0,05$ мм соответственно для Cu - и Fe -электродов). Результаты измерений (рис. 13) показали, что при отрицательных

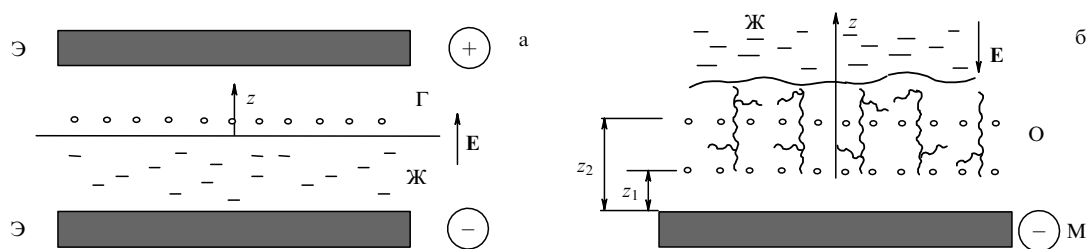


Рис. 11. Структура электронных слоев: (а) над поверхностью жидкого геля, (б) в пористом оксидном слое металла. Обозначения: Э — электрод, Г — газ, Ж — жидкость, О — окисел, М — металл.

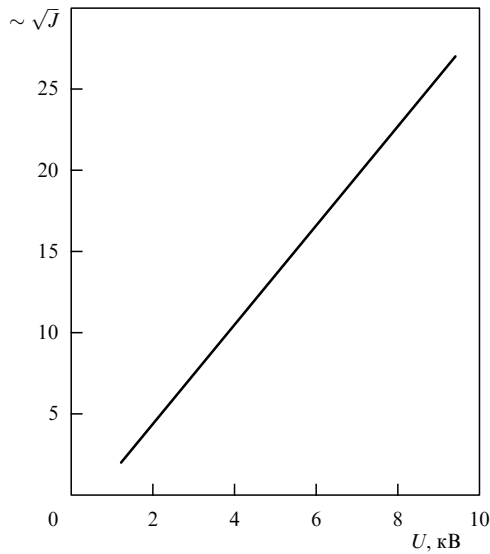
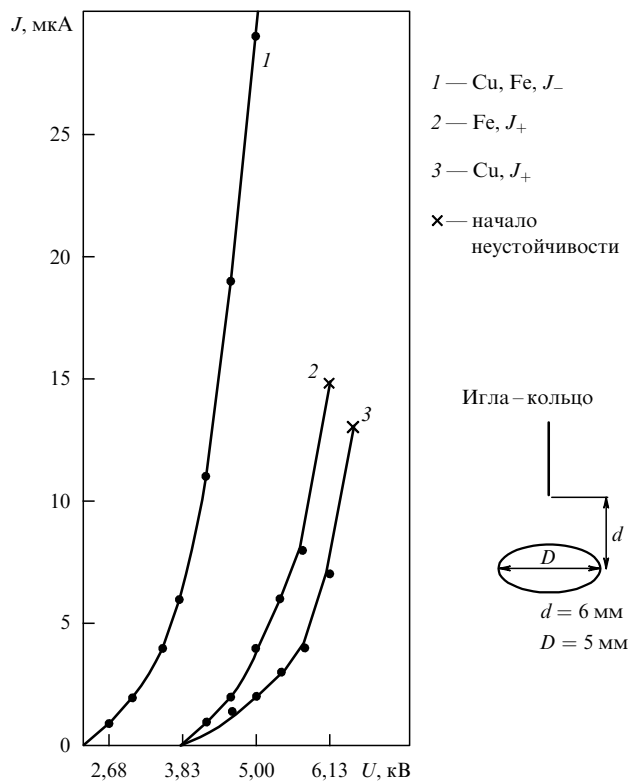


Рис. 12. Вольтамперная характеристика в системе острие (W)–плоскость в жидком диэлектрике [71, 72].



	$U/383, \text{ В}$	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Fe	$J_-, \text{ мкА}$	1	2	4	6	11	19	29	43	59–64		
	$J_+, \text{ мкА}$					1	2	4	6	8	15–20	
Cu	$J_-, \text{ мкА}$	1	2	4	8	14	21	32	45	66	108	150–160
	$J_+, \text{ мкА}$					1	2	2	3	4	7	13–21

Рис. 13. Вольтамперная характеристика коронного разряда и соответствующие табличные значения. $J_- (J_+)$ — ток при отрицательной (положительной) игле.

иглах ВАХ не зависит от материала электрода (кривая 1 соответствует Cu- и Fe-иглам), однако при положительных иглах имеются существенные различия (кривая 2

соответствует Fe-электродам, кривая 3 — Cu-электродам). При этом значение напряжения зажигания при положительных иглах значительно выше, чем при отрицательных. Начальные участки ВАХ отрицательной иглы довольно точно аппроксимируются квадратичным выражением $J = 0,14u(u - 6)$, где $u = U/383$; напряжение измеряется в вольтах, ток — в микроамперах. При напряжениях, больших $U_* = 3,8 \text{ кВ}$, начинает наблюдаться значительное отклонение от этой закономерности. Обратим внимание на то, что критическое значение U_* соответствует напряжению зажигания при положительной игле.

Принято считать [21, 73–75], что вблизи анода имеет место только ударная ионизация, а вблизи катода — дополнительная ионизация за счет выбивания электронов с поверхности катода положительными ионами. Однако до сих пор нет достаточно убедительного ответа на следующий вопрос: почему ВАХ при положительной игле существенно зависит от материала электрода, тогда как при отрицательной имеет универсальный характер? Сомнительно, что определяющую роль в этом играет холодная эмиссия, так как последняя существенно зависит от работы выхода электрона, т.е. от материала электрода. На наш взгляд, наиболее подходящим механизмом, согласующимся и с квадратичностью ВАХ, и с низким напряжением зажигания короны, и, наконец, с универсальностью ВАХ, является механизм, предполагающий, что на поверхности катода формируются слабо связанные поверхностные электронные состояния, при которых электроны легко выбиваются "затравочными" ионами. Дополнительным веским аргументом в пользу этой гипотезы является квадратичная зависимость от напряжения силы реакции электрического ветра, действующей на отрицательную иглу, весьма точно измеренная Г.А. Остроумовым [29].

Если соотношение (31) объясняет квадратичность ВАХ, то другие закономерности находятся в явном противоречии с этим выражением. Действительно, толщина оксидной пленки с течением времени легко изменяется простой выдержкой на воздухе, тогда как ВАХ остается прежней. Усложнение теории ОПЗ введением в рассмотрение ловушек [67, 76] дает возможность объяснить температурную зависимость ВАХ, однако закономерность $J \sim d^{-3}$ сохраняется. Нам представляется, что этот подход при объяснении квадратичных ВАХ в жидких диэлектриках является бесперспективным, и необходимо исходить из более сложных представлений, учитывающих реальную структуру поверхности.

Одним из путей решения этой проблемы является представление о том, что в оксидной пленке на поверхности металла формируется облако поверхностных электронов. Такие состояния зафиксированы в инверсионном слое p-полупроводника [34, 77–80] (рис. 14) и в оксидных пленках на металлических поверхностях [81]. При низких температурах эти состояния квантуются, а при наличии внешнего магнитного поля в ВАХ наблюдаются своеобразные эффекты (осцилляции Шубникова–де Гааза и квантовый эффект Холла [34, 77–80]).

Наличие сильного внешнего поля приводит к эффекту "вытягивания" электронов во внешнюю область. Этот эффект хорошо известен, и его исследованию посвящены многочисленные работы (см., например, обзоры в [67, 82]). Основная проблема в расчете поверхностных элект-

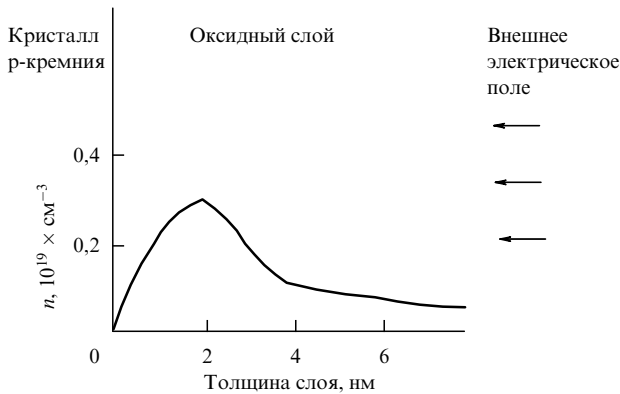


Рис. 14. Объемное распределение электронов в инверсионном слое р-кремния (квантово-механический расчет [34]).

ронных состояний такого типа — это определение потенциала одноэлектронного взаимодействия V_{em} с проводником (металлом или полупроводником) и диэлектриком. Обычно принимается, что главная часть потенциала, которая обусловлена силами изображения, аппроксимируется выражением

$$V_{\text{em}} = -\frac{\alpha}{z_* + z}, \quad (32)$$

где z_* — константа; в случае границы пар-жидкий гелий $\alpha = e^2(\epsilon - 1)/[16\pi\epsilon_0(\epsilon + 1)]$, $z_* = 1,05 \text{ \AA}$ [77, с. 24], в случае границы проводник-диэлектрик $\alpha = e^2/(16\pi\epsilon\epsilon_0)$.

Аппроксимация (32) довольно точно описывает электронное состояние на поверхности жидкого гелия, и это объясняется тем, что средние расстояния z_i ($i = 1, 2, \dots$) (см. рис. 14), на которых локализуются поверхностные электроны, значительно больше межатомных расстояний (для жидкого гелия $z_1 \approx 114 \text{ \AA}$, $z_2 \approx 456 \text{ \AA}$ [77]).

Отсутствие контактного сопротивления показывает, что оксидный слой на поверхности металла либо металлизирован, либо является нерегулярным и пористым. Поэтому будем исходить из модели поверхности проводник-диэлектрик. Далее, кроме учета взаимодействия электрон-проводник необходимо вычислить потенциал заряд-дипольного взаимодействия электрона с молекулами жидкости V_{ea} , т.е. сольватацию заряда. В континуальном приближении в пределе $(a/z) \ll 1$ (a — межатомное расстояние)

$$V_{\text{ea}} = \alpha \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \frac{1}{z}.$$

В этом приближении константу z_* в (32) можно опустить, тогда суммарный потенциал запишется как

$$V = V_{\text{em}} + V_{\text{ea}} = -\frac{\alpha_1}{4z}, \quad \alpha_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon^2\epsilon_0}. \quad (33)$$

Полагая, что искомая волновая функция электрона имеет вид

$$\psi = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(E_s t - \mathbf{p}_1 \mathbf{r}_1)\right] f(z),$$

где \mathbf{p}_1 , \mathbf{r}_1 — импульс и радиус-вектор электрона, направленные вдоль поверхности, E_s — его суммарная энергия,

для $f(z)$ получим уравнение

$$\frac{\hbar^2}{2m} f'' + \left(E - \frac{\alpha_1}{4z}\right) f(z) = 0, \quad E = E_s - \frac{p_1^2}{2m}.$$

Решение этого уравнения известно из теории атома водорода [86, 87]:

$$E = E_j = -\frac{I}{16e^2 j^2}, \quad j = 1, 2, \dots, \quad (34)$$

$$f_j = A_j \xi \exp\left[-\frac{\xi}{2j}\right] P_{j-1}(\xi), \quad \xi = \frac{z}{z_0}, \quad (35)$$

где $z_0 = 2e^2 a_0$, $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ — средний радиус атома водорода, $I = 13,55 \text{ эВ}$ — потенциал его ионизации, $P_{j-1}(z)$ — полином степени $j-1$ такой, что $P_{j-1}(0) = 1$.

Из соотношения (34) видно, что волновые функции при любых j обращаются в нуль на поверхности ($\xi = 0$) и экспоненциально убывают при $z \rightarrow \infty$, т.е. описывают локализованные над поверхностью проводника состояния. Условие, при котором они реализуются, можно записать в виде $a/z_1 \ll 1$, где z_1 — среднее расстояние, на котором находится от поверхности проводника первый (основной) электронный слой ($j = 1$), определяемый выражением $z_1 = 2z_0 = 4e^2 a_0 = 2,116e^2 \text{ \AA}$. Поскольку $a \sim 1 \text{ \AA}$, то $a/z_1 \sim 0,5/e^2$, следовательно, при типичных $\epsilon \geq 2$ условие $a/z_1 \ll 1$ в первом приближении выполняется. Таким образом, в жидких диэлектриках поверхностный электронный слой находится на расстоянии нескольких атомных радиусов, т.е. фактически вне проводника. Если концентрация электронов в этом слое достаточно велика, то следует ожидать, что именно они определяют кинетику электронного обмена между проводником и ловушками диэлектрика. Оценивая энергию основного уровня как $E_1 \sim I/(16e^2)$, получаем $E_1 \sim 0,2 \text{ эВ}$ для неполярного диэлектрика ($\epsilon = 2,1$) и $E_1 \sim 0,8 \text{ эВ}$ в газах. Отсюда следует, что эти состояния не разрушаются тепловыми флуктуациями (при комнатных температурах $k_B T \sim 0,025 \text{ эВ} \ll E_1$). Критическая напряженность электрического поля, влияющая на эти состояния, оценивается как $E_* \sim E_1/(ez_1)$ и имеет порядок нескольких мегавольт на 1 см. Поэтому в средних полях ($\leq 100 \text{ кВ см}^{-1}$) влиянием внешнего поля на энергию состояний можно пренебречь. Наконец, чтобы оценить вклад локализованных поверхностных электронов в поверхностные процессы, необходимо исследовать вопрос о заселенности этих состояний.

5.3. Заселенность поверхностных состояний

Вычисления будем проводить с позиций зонной теории проводимости, выбирая в качестве нулевого уровня энергию состояния покоя электрона в проводнике (рис. 15). В этом случае энергия поверхностных электронов записывается как $\epsilon_j = U_m + E_j$ ($E_j < 0$ и определяется согласно (34), U_m — положительная энергия связи электрона с кристаллической решеткой). Число электронов n_j в зоне проводимости с энергией ϵ_j связано с электронной концентрацией в зоне проводимости n_c соотношением $n_j = n_c F(\epsilon_j)$, где $F(\epsilon)$ — функция распределения электронов по энергии. С квантовой точки зрения, поверхностные состояния и энергетические состояния электронов в зоне проводимости с энергией ϵ_j неразличимы, т.е. между ними имеет место безбарьерный обмен, следовательно, волновая функция и ее

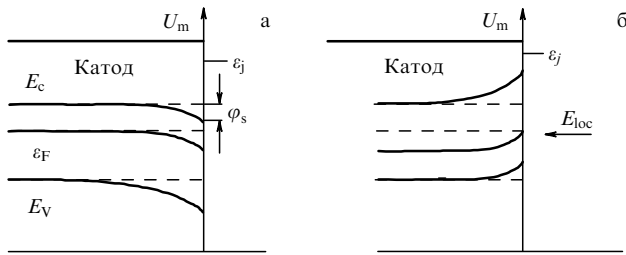


Рис. 15. Структура энергетических зон в полупроводнике в отсутствие (а) и при наличии (б) внешнего высоковольтного поля.

производная при $z \rightarrow 0$ должны быть непрерывными. Так как при $z = 0$ волновая функция обращается в нуль, то это означает, что в зоне проводимости точка $z = 0$ является узлом стоячей волны, т.е. волновая функция в окрестности поверхности имеет вид

$$\sqrt{n_j} \sin(k_j z) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_j t - \mathbf{p}_1 \mathbf{r}_1) \right].$$

Приравнивая производные этой функции и (35) при $z = 0$, находим выражение для константы A_j в (35): $A_j = z_0 k_j \sqrt{n_j}$, где $k_j = p_j / \hbar = \sqrt{2m\varepsilon_j} / \hbar$. Таким образом, поверхностную концентрацию на j -м уровне можно записать как

$$n_{sj} = n_j k_j^2 z_0^3 \beta_j, \quad \beta_j = \int_0^\infty f_j^2(\xi) d\xi.$$

Суммарная поверхностная концентрация $n_s = \sum_j n_{sj}$ представляется в виде

$$n_s = \lambda_s n_c \exp \left(-\frac{\chi}{k_B T} \right), \quad (36)$$

где $\chi = U_m - \varepsilon_F$ — работа выхода в случае металлов (ε_F — энергия Ферми), а параметр λ_s , имеющий размерность длины, выражается как

$$\lambda_s = z_0^3 \sum_j \frac{2m\varepsilon_j \beta_j}{\hbar^2} \exp \left(\frac{|E_j|}{k_B T} \right). \quad (37)$$

Для оценочных расчетов можно ограничиться первым членом суммы (37) и записать (36) в виде

$$n_s = \lambda_1 n_c \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T} \right),$$

$$\lambda_1 = \frac{z_0^3}{\hbar^2} 2m(\chi + \varepsilon_1) \beta_1, \quad E_A = \chi - |E_1|,$$

где E_A определяет энергию активации заполнения поверхностных состояний из зоны проводимости.

Оценки дают $\lambda_1 \sim 1 \text{ \AA}$, так что заселенность поверхностных состояний определяется разностью $\chi - |E_1|$. Так как $|E_1| \sim 1 \text{ эВ}$, то напряженность будет достигать максимальных значений при низких значениях работы выхода ($\chi \sim 1 \text{ эВ}$), например, при наличии на поверхности металла металлизированных оксидных пленок, уменьшающих работу выхода. В этом случае максимальная концентрация электронов в поверхностных слоях n_{s^*} может быть значительной (в полупроводниках

$n_{s^*} \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$, в металлизированных оксидах достигает значений вплоть до $n_{s^*} \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$).

5.4. Влияние внешнего электрического поля

При наличии внешнего поля концентрация электронов в зоне проводимости становится функцией потенциала электрического поля из-за так называемого эффекта изгиба энергетических зон [34, 44, 45]. В качестве примера рассмотрим случай собственных полупроводников (случай металлов рассматривается совершенно аналогично (см. ниже)), когда z -компонента напряженности поля и концентрация электронов выражаются как

$$E_z = -E_* \sinh \frac{\varphi}{2\varphi_0}, \quad n_c = n_i \exp \left(\frac{e\varphi}{k_B T} \right),$$

$$E_* = \left(\frac{8en_i\varphi_0}{\varepsilon_n \varepsilon_0} \right)^{1/2}, \quad \varphi_0 = \frac{k_B T}{e},$$

$$n_i = n_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right), \quad n_0 = \frac{(2\pi\sqrt{m_n m_p} k_B T)^{1/2}}{4\pi^3 \hbar^3},$$

где ΔE — ширина запрещенной зоны, m_n (m_p) — эффективные массы электронов (дырок), ε_n — диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Напомним, что потенциал φ полагается равным нулю внутри полупроводника (при $z \rightarrow -\infty$). Используя электродинамические условия на границах поверхностного электронного слоя, получим следующее соотношение, связывающее локальную напряженность поля E_{loc} в жидкости (газе), поверхностную концентрацию электронов n_s и поле E_z на поверхности полупроводника:

$$\varepsilon_n \varepsilon_0 E_* \sinh \frac{\varphi_s}{2\varphi_0} - \varepsilon_0 E_{loc} = -en_s. \quad (38)$$

Отсюда следует, что в отсутствие внешнего поля, $E_{loc} = 0$, поверхностный потенциал $\varphi_s < 0$, что соответствует изгибу энергетических зон вниз (рис. 15а). С физической точки зрения это означает, что поверхность полупроводника обедняется электронами и заряжается положительно, образуя своеобразный двойной слой. В случае отрицательного потенциала электрода ($E_{loc} > 0$) потенциал φ_s становится функцией напряжения E_{loc} . Записывая n_s в виде

$$n_s = n_{si} \exp \left(\frac{e\varphi_s}{k_B T} \right), \quad n_{si} = \lambda_s n_i \exp \left(-\frac{\chi}{k_B T} \right), \quad (39)$$

можно видеть, что при $E_{loc} = E_i \equiv en_{si}/(\varepsilon_n \varepsilon_0)$ потенциал $\varphi_s = 0$ и, наконец, при $E_{loc} > E_i$ будет выполняться условие $\varphi_s > 0$, что соответствует изгибу зон вверх (рис. 15б). Вводя переменную $x = \exp(e\varphi_s/k_B T)$, соотношение (38) можно представить в виде $\mu x^2 + x - A = 0$, $\mu = \varepsilon E_i / (\varepsilon_n E_*)$, $A = \varepsilon E_{loc} / (\varepsilon_n E_*)$. При типичных значениях $n_i \sim 7,6 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ [83] получаем $E_* \sim 1 \text{ кВ см}^{-1}$, тогда как $E_i < 1 \text{ В см}^{-1}$. Поэтому в сильных полях ($E_{loc} > 1 \text{ кВ см}^{-1}$) имеет место $\mu \ll 1$, тогда как $A \geq 1$. Эти неравенства показывают, что экранирующим действием поверхностных электронов можно пренебречь. Таким образом, потенциал φ_s в сильных полях ($A \gg 1$) определяется соотношением

$$\sinh \frac{\varphi_s}{2\varphi_0} \sim \frac{1}{2} \exp \left(\frac{\varphi_s}{2\varphi_0} \right) = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_n E_*} \right) E_{loc}. \quad (40)$$

Учитывая условие $A \gg 1$, из (38), (40) получаем следующую зависимость поверхностной электронной концентрации от прикладываемого поля:

$$n_s = n_{s0} \exp\left(\frac{\varphi_s}{\varphi_0}\right) = \eta_s E_{\text{loc}}^2, \quad (41)$$

$$n_{s0} = \lambda_s n_i \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad \eta_s = \frac{4n_{s0} \varepsilon^2}{\varepsilon_n^2 E_*^2}.$$

Обратим внимание на то, что внешнее поле довольно сильно влияет на заселенность поверхностных уровней, и при напряженности поля в несколько сотен киловольт на 1 см концентрация n_s в случае полупроводников может достигать 10^{10} см^{-2} .

В случае металлов $E_* = (8\pi n_0 \varphi_0 / \varepsilon_m \varepsilon_0)^{1/2}$, где n_0 — концентрация свободных электронов в объеме, ε_m — диэлектрическая проницаемость металла. В соотношении (39) $n_{si} = \lambda_s n_0 \exp(-\chi/k_B T)$ и, наконец, в (41) $n_{s0} = \lambda_s n_0 \exp(-E_A/k_B T)$, $\eta_s = 4n_{s0} \varepsilon_m^2 / \varepsilon_n^2 E_*^2$.

5.5. Скорость электронных переходов

Для определенности рассматриваем восстановление ионов A^+ (либо электроноакцептора X) на катоде. Прямой (из электрода на восстановитель) электродный ток определяется как

$$i = \int_0^\infty P(z) n(z) dz, \quad (42)$$

где $P(z)$ — вероятность перехода электрона на одиночный ион (атом) в расчете на единицу времени, $n(z)$ — объемная концентрация восстановителя. Если электронный переход осуществляется при непосредственном контакте с электродом, то (42) трансформируется к виду

$$i = P(z_*) n(z_*) \delta z, \quad (43)$$

где z_* — расстояние от электрода, при котором совершается переход, δz — ширина области перехода. По данным [84] в газах $z_* \approx 4 \text{ \AA}$, $\delta z \approx 0,2 \text{ \AA}$. В жидкостях под $n(z_*) \delta z$ следует понимать поверхностную концентрацию ионов (атомов) восстановителя. Вероятность $P(z_*)$ рассчитывают методами квантовой механики и полуэмпирическими методами, обзор которых дан в монографии [44]. Расчеты основываются на общей идее, суть которой заключается в следующем. Рассматривается система "электроны (легкая система) — атомы растворителя (тяжелая система)". Общая энергия системы U зависит от обобщенных координат систем $q = (q_1, q_2, \dots, q_K)$, которые, например, в случае полярных растворителей интерпретируются как углы поперечных фоновых колебаний диполей и координаты реагента электронной системы. Потенциальные энергии до (U_i) и после (U_f) электронного перехода, как функции обобщенных координат, имеют формы потенциальных ям. Переход из начального U_i в конечное состояние U_f происходит по активационному механизму за счет энергии тепловых флуктуаций. Уравнение $U_i(q) = U_f(q)$ определяет значения координат $q = q_*$, которые отвечают так называемой переходной конфигурации системы. Если движение системы вдоль всех степеней свободы происходит классическим образом (это условие записывается в виде $\hbar\omega \ll k_B T$, где $\hbar\omega$ — энергия тепловых фононов), то вероятность перехода в единицу времени также имеет

классический вид (см. в [50] формулу (4)):

$$w_{if} = \text{const} \times L_{if} \exp\left(-\frac{U_i(q_*)}{k_B T}\right), \quad (44)$$

где L_{if} — обменный электронный интеграл.

Применение формулы (44) к конкретным реакциям вызывает определенные трудности, с одной стороны, из-за чрезмерной общности, а с другой стороны, из-за довольно упрощенной модели, в которой атомная система заменяется абстрактной системой гармонических колебаний дипольной системы. Подобная ситуация довольно часто встречается в теоретических работах, что иронично отметил Эйринг [85]: "... выбор между математическими и модельными подходами сводится к выбору времени, когда вводить приближения. При модельном подходе приближения делаются вначале, при формальном — в конце". Это обстоятельство является основанием для развития упрощенных подходов, позволяющих, с одной стороны, дать ясный физический механизм электронных переходов, с другой, получить оценочные расчетные формулы [34, 44, 45].

Формулу (44) можно получить очень простым методом, если сразу ввести в постановку задачи следующие упрощающие предположения: 1) решается одноэлектронная задача, в которой электрон совершает переход из металла на электроотрицательный адсорбированный атом (адатом); 2) потенциалы взаимодействия электрона с жидкостью в континуальном пределе зависят только от координаты электрона \mathbf{r} : $U_{ea} = U_{ea}(\mathbf{r})$, с адатомом X — только от координаты атома \mathbf{R} и электрона: $U_{eX} = U_{eX}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$; 3) переход осуществляется за счет электрон-фононного взаимодействия, имеющего вид $U_{e-ph} = U_{e-ph}(\mathbf{r}) \exp(i\omega t)$, где ω — частота фонона.

В рамках адиабатического приближения [86, 87] для вероятности в единицу времени P можно получить

$$P = \kappa \frac{1}{h} W_{if} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right),$$

где $h = 2\pi\hbar$, E_A — теплота процесса, равная разности конечного значения энергии системы электрон-атом (включая X) после электронного перехода E_f и энергии системы до перехода E_i , $E_A = E_f - E_i$; κ — безразмерная функция температуры и E_A ; W_{if} — квадрат матричного элемента потенциала U_{e-ph} :

$$W_{if} = \left| \langle \psi_{ea}^i | U_{e-ph}(\mathbf{r}) | \psi_{ea}^f \rangle \right|^2,$$

$\psi_{ea}^i = \psi_{ei} \psi_{ai}$ ($\psi_{ea}^f = \psi_{ef} \psi_{af}$) — волновые функции системы электрон-адатом X в начальном (конечном) состоянии, определяемые системой уравнений

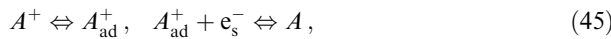
$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + U_{eX}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + U_{ea}(\mathbf{r}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \psi_e &= \varepsilon(\mathbf{R}) \psi_e, \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{R}} + U(\mathbf{R}) \right] \psi_a + L(\psi_a, \psi_e) &= E \psi_a, \end{aligned}$$

где $U(\mathbf{R}) = E_a(\mathbf{R}) + \varepsilon(\mathbf{R})$ — потенциальная энергия системы электрон-адатом X , $E_a(\mathbf{R})$ — энергия взаимодействия адатома X с атомами (как металла, так и жидкости), $\varepsilon(\mathbf{R})$ — энергия взаимодействия с электроном, $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ — потенциал взаимодействия электрона с внешним полем, $L(\psi_a, \psi_e)$ — оператор неадиабатичности [86].

Выражение для W_{if} приобретает прозрачный физический смысл, если учесть, что потенциал электрон-фонового взаимодействия пропорционален энергии тепловых флуктуаций $U_{e-ph} \sim k_B T$, что дает $W_{if} \sim k_B T D_{if}$, где $D_{if} = |\langle \psi_{ca}^i | \psi_{ca}^f \rangle|^2$ — квадрат интеграла перекрытия, который пропорционален коэффициенту прохождения потенциального барьера двух конфигурационных состояний с энергиями $U_i(\mathbf{R})$ и $U_f(\mathbf{R})$. Поэтому вероятность электронного перехода можно записать в классическом виде [5, 49]:

$$P = \kappa \frac{k_B T}{h} D_{if} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right).$$

При отсутствии специфических условий (например, наличия высоковольтного внешнего поля и т.д.) обычно исходят из предположения, что электронные переходы на адсорбированные атомы сопровождаются последующей десорбцией продуктов в газовую или жидкую фазы [45]. Например, процесс разрядки ионов A^+ можно записать как



где A^+ — свободный, A_{ad}^+ — адсорбированный ионы, e_s^- — поверхностный электрон (в зоне проводимости либо локализованный, либо находящийся в поверхностном слое).

Обозначим через n_{si} , n_i концентрации ионов A_{ad}^+ , A^+ соответственно, а через n_e — концентрацию поверхностных электронов. Тогда реакции (45) описываются уравнениями

$$i = k_{ad} f_1 n_i - k_{de} n_{si}, \quad \frac{\partial n_{si}}{\partial t} = i - k_1 n_e n_{si}, \quad (46)$$

где i — суммарная плотность потока ионов A^+ по нормали к поверхности (включающая миграционный и диффузионный токи), k_1 — константа скорости электронного перехода, $f_1 = 1 - n_{si}/n_{so}$ — коэффициент занятости реакционных поверхностных центров (n_{so} — поверхностная плотность реакционных центров), k_{ad} (k_{de}) — коэффициенты адсорбции (десорбции).

В условии равновесия из (46) получим

$$i = k_1 n_e n_{si}. \quad (47)$$

Так как процессы адсорбции-десорбции близки к равновесию, то из первого соотношения в (46) следует, что концентрация n_{si} определяется изотермой Ленгмюра. В частности, при малом заполнении, $f_1 \sim 1$, имеем $n_{si} = K_s n_i$ ($K_s = k_{ad}/k_{de}$) и из (47) следует (43). Константу k_1 определяют как произведение частоты переходов ν на сечение захвата электронов σ_e : $k_1 = \nu \sigma_e$. Плотность потока разряжающихся ионов через физические параметры определяется как

$$i = \nu \sigma_e K_s n_e n_i. \quad (48)$$

В оценочных расчетах [44] под ν понимают частоту столкновения электронов из зоны проводимости с реагентом. Ввиду высокой энергии сродства типичных электроноакцепторов к электрону (например, энергия связи электрона в ионе I_2^- составляет 2,6 эВ, Vg_2^- — 2,38 эВ, O_2^- — 0,43 эВ, O^- — 1,46 эВ, OH^- — 1,83 эВ [88,

89]) сечение захвата σ_e обычно определяют радиусом иона r_i ($\sigma_e \sim \pi r_i^2$), а коэффициент K_s — изотермой Ленгмюра. По существу, произведение $\nu \sigma_e n_e$ есть вероятность перехода электрона в единицу времени и определяется в случае адсорбированного атома производной по времени от вероятности перехода электрона $w_{if}(t)$, а в случае упругого столкновения — произведением $\nu w_{if}(\tau)$, где ν — частота столкновения атомов ($\nu = \bar{c}/(4l)$), \bar{c} — тепловая скорость атома, l — длина свободного пробега [90]), τ — время столкновения. Таким образом, в случае упругого столкновения имеем

$$i = \nu w_{if}(\tau) n_{si}. \quad (49)$$

Вероятность $w_{if}(\tau)$ можно рассчитать методами теории квантовых переходов [86]. При любом потенциале взаимодействия W вероятность $w_{if}(\tau)$ пропорциональна квадрату матричного элемента $\langle \psi_f | W | \psi_i \rangle$, где ψ_i (ψ_f) — волновая функция электрона в начальном (конечном) состоянии. Так как $\psi_f = \psi_e \sim \sqrt{n_e}$, то отсюда следует $w_{if}(\tau) = \sigma_e n_e$. Поскольку упругие столкновения с поверхностью испытывают лишь ионы, находящиеся от нее на расстоянии длины свободного пробега, то $n_{si} = l n_i$. Таким образом, соотношение (49) можно записать в виде (48), полагая $K_s = l$:

$$i = \frac{1}{4} \bar{c} \sigma_e n_e n_i. \quad (50)$$

Проведем оценки для электронных переходов из поверхностных слоев. В этом случае можно считать $\sigma_e = \pi d^2$, отсюда при диаметре иона $d = 2 \text{ \AA}$, тепловой скорости $\bar{c} \approx 500 \text{ м с}^{-1}$ (для иона кислорода O_2^- при комнатных температурах $\bar{c} \approx 440 \text{ м с}^{-1}$), типичных значениях концентрации ионов в слабопроводящем газе $n_i \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и поверхностной плотности $n_e = n_s = 10^4 \text{ см}^{-2}$ имеем $i \approx 10^5 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ (плотность тока $j = ei = 1,6 \times 10^{-14} \text{ А см}^{-2}$). Эта оценка показывает, что при отсутствии потенциала на электроде токи разрядки на нем чрезвычайно малы, однако имеет место его электризация. При наличии потенциала, когда электрическое поле на поверхности электрода достигает значений 10 кВ см^{-1} и выше, ток разряда сравним с экспериментальными ВАХ ($j \geq 10^{-10} \text{ А см}^{-2}$). Можно выдвинуть гипотезу о том, что в достаточно сильных электрических полях на начальном участке ВАХ в слабопроводящих газах электронный обмен (либо выбивание электронов) происходит в основном с поверхностными состояниями. Веским аргументом в пользу этой гипотезы является квадратичность ВАХ коронного разряда на начальном участке (см. раздел 5.1, а также [69, 70]). Этот результат непосредственно следует из соотношений (41), (50), а так называемую пороговость ВАХ можно объяснить началом выполнения условия, при котором справедлива асимптотика (40), либо достижением напряжения зажигания короны.

В жидких диэлектриках нелинейность ВАХ на начальных участках практически всегда проявляется в виде квадратичной зависимости. Эту закономерность долгое время объясняли с помощью гидродинамической теории Г.А. Остроумова [29], суть которой заключается в предположении о том, что лимитирующей стадией переноса зарядов является конвективный (гидродинамический) перенос, который, по экспериментальным данным, квадратичен по полю. В дальнейшем

было показано, что гидродинамические течения связаны с инжекционной проводимостью, при которой лимитирующей стадией является процесс генерации зарядов, а перенос играет роль вторичного фактора [35, 66]. Квадратичную ВАХ в инжекционном режиме проводимости легко объяснить, если предположить, что захват электронов примесными электроноакцепторами происходит из поверхностных электронных слоев. Например, в случае восстановительного процесса (4) константа скорости k_1 выражается как

$$k_1 = v \sigma_e n_s,$$

а поскольку $n_s = \eta_s E_{loc}^2$, то в сравнительно слабых полях, $\mu E_{loc} \gg k_{2X} G(E_{loc})$, из (5) получаем линейный закон инжекции [35, 66]

$$n_i = \eta_c E_{loc}, \quad \eta_c = \frac{v \sigma_e \eta_s}{\mu}.$$

Отсюда следует, что инжекционный ток квадратичен по полю: $j = e \mu \eta_c E = e \mu \eta_c \beta E^2$ (β — коэффициент усиления по полю).

6. Анализ переходных процессов

В этом разделе мы исследуем быстрые переходные процессы, так как именно они позволяют получить информацию о приэлектродных процессах наиболее простыми методами: по данным ВАХ и АВ-характеристик. Существует огромное разнообразие подобных экспериментальных данных и складывается впечатление, что всегда можно подобрать необходимые кривые для объяснения тех или иных теоретических построений. Существуют даже такие, на наш взгляд экзотические, работы, в которых делалась попытка классифицировать ВАХ в жидких диэлектриках по их геометрическим формам [91]. Нам представляется, что подобные подходы заранее обречены на неудачу, так как формирование ВАХ и АВ-характеристик зависит от множества параметров, комбинации которых могут привести, вообще говоря, к такому многообразию, что классификация ВАХ будет иметь малопродуктивный характер. Естественно выделить предельные случаи, важные либо с практической точки зрения, либо для эффективного измерения электрофизических параметров слабопроводящей среды. Наиболее важным параметром является $C = d/\xi_d$, который служит критерием, определяя, с одной стороны, отношение толщины неравновесного приэлектродного слоя к размеру межэлектродного промежутка, а с другой, — отношение поля, индуцированного примесными ионами $E_i = e n_0 d / \epsilon \epsilon_0$, к внешнему полю, $C = E_i / E_0$.

Если параметр C мал, то заряды в межэлектродном промежутке движутся только под действием внешнего поля, а при больших значениях C проводимость в межэлектродном промежутке подчиняется омическому закону. Поэтому дальнейший анализ будем проводить, руководствуясь величиной параметра C . Заметим, что параметр C зависит от напряженности внешнего поля и при измерении ВАХ также изменяется (от больших значений в слабых полях до малых в сильных полях). Поэтому в общем случае теоретический расчет ВАХ представляет собой очень сложную задачу, которую можно решать только численными методами. Задача исследования АВ-характеристик проще, так как в этом

случае $C = \text{const}$ и можно отдельно исследовать предельные случаи $C \gg 1$ и $C \ll 1$.

Из физических соображений следует, что переход в стационарное состояние характеризуется тремя быстрыми процессами, каждый из которых имеет свое характерное время: t_D — время формирования приэлектродных слоев, t_r — время перехода реакции диссоциация–рекомбинация в равновесное состояние и t_e — время прохождения ионных волн. Каждый из этих процессов в разделах 6.1–6.3 проанализируем отдельно, в результате чего дадим оценку значений вышеуказанных характерных времен и сопутствующих параметров. Рассмотрение будем проводить в следующем порядке. Вначале рассмотрим область слабых полей, когда $C \gg 1$ и переходной процесс определяется временем перехода в равновесие реакции диссоциация–рекомбинация t_r . Затем исследуем переходные процессы при внезапном включении постоянного внешнего электрического поля при $C \ll 1$.

6.1. Переход в равновесие реакции диссоциация–рекомбинация

Переходный процесс в случае $C \gg 1$ связан с переходом в равновесие реакции (2). При однородных внешних условиях концентрации ионов A^+ , B^- одинаковы, $n_1 = n_2 = n(t)$, и зависят лишь от времени, поэтому переходный процесс описывается уравнением, следующим из (8):

$$\frac{dn(t)}{dt} = k_d N - \alpha_{11} n^2(t), \quad t = 0 : n = 0. \quad (51)$$

В этом уравнении концентрацию ионных пар N можно считать постоянной, так как степень их диссоциации обычно чрезвычайно мала ($n/N \approx 10^{-5}$ [8]). Очевидно, что при $t \rightarrow \infty$ имеет место предел $n(t) \rightarrow n_0 = \sqrt{k_B N / \alpha_{11}}$.

Решение задачи (51) имеет вид

$$n(t) = n_0 \frac{1 - \exp(-t/t_r)}{1 + \exp(-t/t_r)}, \quad t_r = \frac{1}{2\alpha_{11}n_0}. \quad (52)$$

Отсюда видно, что параметр t_r определяет время перехода реакции (2) к равновесию. Выражая α_{11} через подвижность (формула Ланжевена [8]), получаем $t_r = \tau_e/2$, где $\tau_e = \epsilon \epsilon_0 / \sigma$ — время релаксации свободных зарядов в среде с омической проводимостью. Для технических диэлектриков с типичной проводимостью $\sigma = 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ и неполярных диэлектриков ($\epsilon = 2$) имеем $t_r = 0,1$ с, т.е. этот процесс проходит достаточно быстро, если сравнивать t_r с характерными временами наблюдения (~ 1 с), и медленно, если сравнивать t_r со временем прохождения ионных волн.

6.2. Время прохождения ионных волн

Ионные волны в жидком диэлектрике можно наблюдать только в специальных условиях, например в хорошо очищенных жидкостях. Математически эти условия можно выразить одним неравенством

$$C = \frac{d}{\xi_d} \ll 1. \quad (53)$$

Физический смысл неравенства (53) очевиден: область неравновесности распространяется на все межэлектродное пространство, интенсивность рекомбинационного взаимодействия зарядов чрезвычайно мала, наконец,

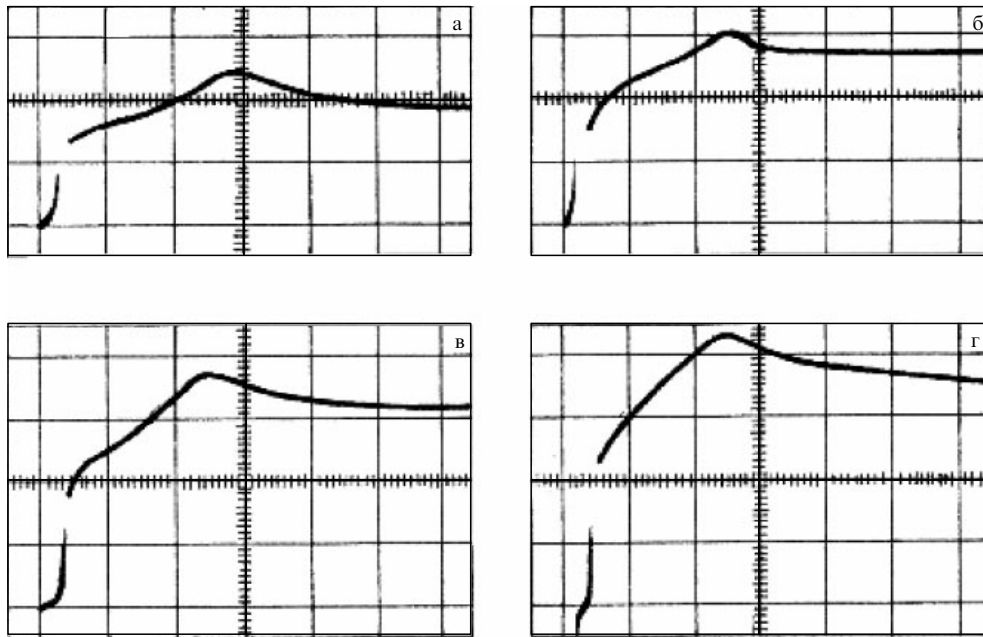


Рис. 16. Ампер-временные характеристики в бензоле [92]: (а) $E = 5,6 \text{ кВ см}^{-1}$, (б) $E = 6,4 \text{ кВ см}^{-1}$, (в) $E = 7,2 \text{ кВ см}^{-1}$, (г) $E = 8 \text{ кВ см}^{-1}$. По горизонтали — 5×10^{-2} с на одно деление, по вертикали — 10^{-8} А на одно деление.

поле, индуцированное объемным зарядом, значительно меньше внешнего поля. В этом случае электрическое поле будет внешним, а уравнения движения зарядов (8) становятся однородными гиперболическими уравнениями.

Характерные времена прохождения положительных t_{e1} и отрицательных t_{e2} волн определяются как [6]

$$t_{ej} = \frac{d}{\mu_j E_0}, \quad j = 1, 2, \quad (54)$$

где $E_0 = U/d$ — постоянное внешнее поле.

Формула (54) положена в основу определения подвижностей ионов с помощью метода измерения пролетного времени [9, 10]. В этом методе ионы обычно инжектируются в жидкость или создаются радиоактивным источником. Однако интерес представляет измерение подвижностей самих примесных ионов, тип которых часто неизвестен и, вообще говоря, подлежит определению. Измерение подвижности как раз и дает необходимую информацию. Например, в работе [8] по данным ВАХ было установлено, что в растворе трансформаторного масла с йодом эффективный радиус отрицательных ионов имеет порядок 12 \AA , т.е. эти ионы являются комплексными образованиями.

Подвижность примесных ионов вычисляется по данным АВ-характеристик [92–94], типичный вид которых представлен на рис. 16. Принято считать, что расстояние от начала кривой до первого максимума вдоль оси времени определяет пролетное время [92–94]. К сожалению, в большинстве работ критерий (53) не проверялся, а оценка пролетного времени, на наш взгляд, является ошибочной. Недоучет этого фактора приводит к тому, что авторы указанных работ не дают достаточной информации (о площади электродов, начальной омической проводимости и т.д.) для необходимой обработки экспериментальных данных. Поэтому проведем оценку

при типичных значениях хорошо очищенного бензола [92]: $d = 2,5 \text{ мм}$, $\varepsilon = 2$, $\sigma = 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $E_0 = 4 \text{ кВ см}^{-1}$, $\mu_1 \sim \mu_2 = 5 \times 10^{-4} \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$. Критерий (53) можно записать как

$$C = \frac{\sigma d}{(\mu_1 + \mu_2) \varepsilon \varepsilon_0 E_0},$$

что дает $C = 3 \times 10^{-3}$, т.е. условие (53) выполняется.

В экспериментах [93] на АВ-кривых наблюдались слабо выраженные максимумы (см. рис. 16), тогда как из физических соображений ток должен монотонно убывать, имея форму ломаной кривой (см. ниже в данном разделе). На наш взгляд, восходящий участок АВ-кривых отражает переходный процесс в измерительной аппаратуре (всегда имеющей свою емкость), а убывающие участки кривых описывают окончание прохождения ионных волн.

Приведенные данные указывают на необходимость аналитического расчета АВ-характеристик с целью, во-первых, выяснения физического механизма переходных процессов и, во-вторых, определения пролетного времени по АВ-кривой.

Наличие малого параметра C в правых частях нестационарных уравнений (7), (8) (после их приведения к безразмерному виду) позволяет решать задачу методом теории возмущений, представляя поле E_x и плотности зарядов n_j ($j = 1, 2$) в виде (напомним, что рассмотрение проводится для плоского конденсатора (см. раздел 3))

$$E_x = E_0 + E_1 + \dots, \quad n_j = n_{j0} + n_{j1} + \dots, \quad (55)$$

где члены E_1 , n_{j1} линейны по малому параметру C , $E_0 = U/d$ — постоянное внешнее поле.

Ввиду громоздкости вычислений опустим выкладки и приведем окончательный результат. Прежде всего отметим, что уравнения (7), (8) в случае плоского конденса-

тора и двухионной модели ($n_4 = 0$) имеют интеграл

$$j_0(t) = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E_x}{\partial t} + e (\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2) E_x, \quad (56)$$

где $j_0(t)$ надо интерпретировать как ток во внешней цепи, первый член в правой части — ток смещения, последний — миграционный ток.

После определения (55) и подстановки (55) в уравнение (56) с точностью до линейных членов получим

$$j(t) = j_e(t) + j_i(t) + j_d(t), \quad (57)$$

$$j_e(t) = \varepsilon\varepsilon_0 \left. \frac{\partial E_1}{\partial t} \right|_{x=0},$$

$$j_i(t) = e (\mu_1 n_{10} + \mu_2 n_{20}) E_0 + e\mu_2 n_{20} E_1|_{x=0},$$

$$j_d(t) = e\mu_2 n_{21}|_{x=0} E_0,$$

$$E_1|_{x=0} = \frac{en_0}{\varepsilon\varepsilon_0 d} \left[(x_1 + x_2) d - \frac{d^2}{2} - \frac{1}{2} (x_1^2 + x_2^2) \right],$$

$$n_{21}|_{x=0} = \left(k_d N - \mu_2 \frac{en_0^2}{\varepsilon_0 \varepsilon} \right) \frac{x_1}{V_2}, \quad t \leq t_*;$$

$$n_{21}|_{x=0} = k_d N \frac{d}{V_2} - \mu_2 \frac{en_0^2}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{x_2}{V_2}, \quad t > t_*.$$

Здесь $x_1 = V_1 t$, $x_2 = d - V_2 t$, $V_j = \mu_j E_0$ суть уравнения движения фронтов положительных ($j = 1$) и отрицательных зарядов, $t_* = d/(V_1 + V_2)$ — время их встречи ($x_1(t_*) = x_2(t_*)$); $j_e(t)$ — ток смещения; $j_{i0}(t)$, $j_{i1}(t)$ — токи ионных волн в нулевом и первом приближении; $j_d(t)$ — диссоциационный ток; $E_0 = U/d$ — внешнее поле.

Функции n_{10} , n_{20} также зависят от времени и определяются как

$$n_{10} = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq x_1, \\ n_0, & x_1 < x \leq d, \end{cases} \quad n_{20} = \begin{cases} n_0, & 0 \leq x \leq x_2, \\ 0, & x_2 < x \leq d. \end{cases}$$

В соотношениях (57) следует считать, что x_j — линейные функции соответственно до моментов времен $t_{ej} = d/V_j$, при $t > t_{e1}$ $x_1 = d$, при $t > t_{e2}$ $x_2 = 0$.

Исследование выражения (57) показывает, что АВ-характеристика имеет вид монотонно убывающей ломаной кривой с максимальным значением в начальный момент времени (рис. 17). Изменение наклона кривых происходит в двух точках $t = t_{e1}$, $t = t_{e2}$, что соответствует двум импульсам ионных волн. Начальное значение тока всегда максимально и определяется как $j(0) = \sigma E_0$, $\sigma = e(\mu_1 + \mu_2) n_0$, а насыщение определяется диссоциационным током: при $t \geq \max(t_{e1}, t_{e2})$ ток

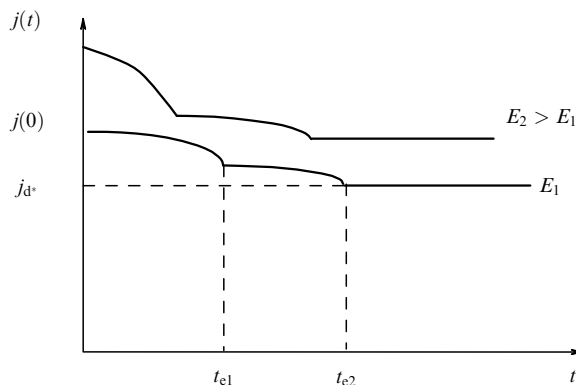


Рис. 17. Общий вид АВ-характеристик в случае $C \ll 1$ и при $\mu_1 > \mu_2$.

$j = j_{d^*} = ek_d Nd$. Отношение $j_{d^*}/j(0) \approx C \ll 1$, т.е. величина скачка тем больше, чем меньше значение параметра C . Это объясняет тот факт, что при $C \geq 1$ АВ-характеристики являются прямыми линиями. Если учесть, что константа скорости диссоциации зависит от напряженности поля, $k_d = k_{d0} F(E)$, где $F(E)$ — фактор Онсагера [1, 8], то с ростом поля АВ-кривая поднимается вверх, а точки излома сдвигаются влево (см. рис. 17). Если сопоставить эти выводы с данными, приведенными на рис. 16, то можно видеть, что положения максимумов тока (по времени) слабо зависят от поля. Это подтверждает предположение о том, что возрастание тока на начальных участках АВ-кривых связано с переходными процессами прибора. Участки АВ-кривых, описывающие убывание тока с течением времени, удовлетворительно согласуются с нашими выводами.

6.3. Переходные процессы в приэлектродных слоях

В условиях выполнения критерия (53) АВ-характеристики содержат помимо информации о пролетных временах, определяемых по точкам излома, дополнительную информацию, связанную с накоплением зарядов в диффузионном слое при конечных временах разрядки ионов. Как уже отмечалось в разделе 4, накопление зарядов в диффузионном слое формирует поверхностный заряд q_s , измеряя который можно определить по (27) коэффициент усиления поля диффузионным слоем и оценить константы скоростей электронных переходов.

Обоснованием такого вывода служат следующие рассуждения, которые также применимы и в случае $C \gg 1$. При стационарных условиях вне диффузионного слоя, переходное время его формирования оценивается как $t_D \approx \xi_D/(\mu_1 E_V)$ и вследствие малых размеров слоя это время чрезвычайно мало. Поэтому процесс накопления зарядов описывается уравнениями (12), которые удобно привести к интегральному виду, проинтегрировав уравнения баланса зарядов в пределах от $x = r_0$ до $x = \xi_D$:

$$j^+ = j_{1s}|_{x=r_0} = \frac{\partial q_{1s}}{\partial t} + j_{1V}, \quad q_{1s} = e \int_{r_0}^{\xi_D} n_1 dx.$$

Первое соотношение является аналогом (56) и показывает, что вклад тока положительных зарядов j^+ в ток внешней цепи состоит из тока смещения $\partial q_{1s}/\partial t$, обусловленного накоплением зарядов в диффузионном слое, и миграционного тока j_{1V} , который в случае $C \gg 1$ выражается как $j_{1V} = e\mu_1 n_{1V} E_V$, а в случае $C \ll 1$ — как диссоциационный ток: $j_{1V} = ek_d Nd$ (после прохождения ионных волн). Так как ток j^+ — экспериментально определяемая величина, а j_{1V} можно рассчитать теоретически, то их разность определяет скорость накопления зарядов в диффузионном слое $\partial q_{1s}/\partial t$. После окончания переходного процесса во внешней цепи можно рассчитать стационарное значение q_{1s} и затем по (27) найти коэффициент усиления поля β_D диффузионным слоем.

7. Заключение

В результате проведенных исследований получены следующие результаты.

1. Показано, что приэлектродная область состоит из неравновесного по реакции диссоциация – рекомбинация слоя толщиной ξ_d и диффузионного слоя толщиной ξ_D , который, в свою очередь, состоит из двух подслоев: адсорбционного и собственно диффузионного.

2. Вычислен коэффициент усиления локального поля β_D диффузионным слоем. Суммарный коэффициент усиления как диффузионным слоем, так и геометрией микроострия определяется произведением соответствующих коэффициентов: $\beta = \beta_D \beta_s$, так что $E_{loc} = \beta E_s$, где E_s — среднее поле на гладкой поверхности.

3. Сравнительный анализ экспериментальных методов и теоретических подходов к кинетике электронных переходов в электролитах и слабопроводящих средах (жидких диэлектриках и плотных газах) показал необходимость учета реальной структуры поверхности электродов и вклада поверхностных электронов в контактную генерацию зарядов не только в жидких диэлектриках, но и в электролитах и газах.

4. Проведенный анализ электронных состояний в поверхностных слоях и кинетики электронных переходов из электрода на электрооакцептор как в жидкой, так и в газовой фазах показал, что в достаточно сильных электрических полях квадратичность начальных участков ВАХ может быть обусловлена электронными переходами (или выбиванием электронов в газовой фазе) из поверхностных состояний.

5. В результате анализа переходных процессов и форм АВ-характеристик установлено, что ионные волны существуют только при выполнении критерия $d/\xi_d \ll 1$, а по точкам излома АВ-кривых можно определять подвижность ионов.

6. Экспериментальные АВ-характеристики согласуются с теоретическими расчетами только на ниспадающих участках. Проблема появления максимумов экспериментальных АВ-кривых требует дальнейшего обсуждения.

7. Показано, что по данным АВ-характеристик можно определить коэффициент усиления β_D , что совместно с измерением емкости диффузионного слоя позволяет вычислить константы скоростей реакции разрядки ионов на электродах.

В связи с проведенными исследованиями естественно рассмотреть вопрос о роли поверхностных электронных состояний и реальных свойств поверхности в контактных электрофизических и электрохимических процессах как в электролитах, так и в слабопроводящих средах.

Электролиты. Концепция ДЭС на плоской электродной поверхности явно устарела. В таком подходе не учитывается усиление внешнего поля на микроостриях, которое значительно интенсифицирует электрохимический процесс. Это особенно важно в тех случаях, когда речь идет о реакциях с растворением электрода либо выделением продуктов реакции на поверхности. На наш взгляд, новые подходы особенно актуальны в связи с проблемой долговечности электрохимических устройств. Одним из подходов к решению этой проблемы является введение эффективной плотности η_s микроострий, на которых интенсивнее всего идут электрохимические реакции. Далее, необходимо решить принципиальную задачу об электрохимическом процессе на микроострии с учетом усиления поля за счет геометрического фактора и структуры электронных состояний вблизи поверхности. В результате решения этой задачи должно быть получено выражение для суммарного тока на микроострии i_s как функции среднего поля E . Результирующая средняя плотность тока i будет определяться произведением $i = \eta_s i_s$. Подобный подход пока еще не развит и ждет своих исследователей.

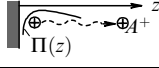
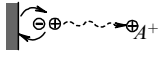
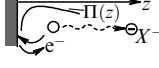
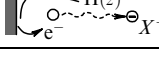
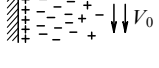
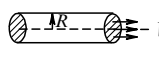
Жидкие диэлектрики. Если обратиться к известным обзорам [1–13], то можно прийти к выводу, что существует некое негласное соглашение о понимании и закон-

ченности общих представлений о процессах, происходящих в объеме жидкого диэлектрика, по крайней мере, при малых концентрациях ионных компонент и в области слабых полей. Что же касается контактных электрофизических (и подчас электрохимических) процессов, то эта тема до сих пор не нашла достойного отражения в научной литературе. Рассматривая жидкие диэлектрики как изоляторы, можно видеть, что в области слабых полей контактные процессы являются незначительными (чрезвычайно малые токи, малая концентрация примесных ионных компонент и т.д.). Трудность их изучения и практическая неостребованность, по-видимому, явились причиной сложившегося положения. Практическое использование электрогидродинамических течений, прежде всего, для интенсификации теплообмена [95, 96], вызвали новый интерес к проблеме электропроводности жидких диэлектриков. И вновь остро встал вопрос о механизмах ионизации. Долгое время доминирующей моделью оставался омический закон проводимости $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, где коэффициент проводимости являлся функцией температуры и модуля напряженности электрического поля, $\sigma = \sigma(T, E)$ [11, 29, 97, 98]. С физической точки зрения, это означает, что проводимость осуществляется в условиях равновесности реакций диссоциация ионных пар–рекомбинация моноионов. Однако это приближение справедливо в сравнительно слабых полях, когда выполняется условие $d/\xi_d \gg 1$. В достаточно сильных полях, например, в случае острых электродов, это условие нарушается, так что проводимость и сопутствующую электроконвекцию необходимо исследовать в модели многоионной проводимости в условиях инжекции зарядов с электродов [16, 17, 33, 66]. Именно это обстоятельство вновь породило интерес к изучению контактных процессов в области слабых и средних полей (до 20–40 кВ см⁻¹).

Кроме исследования жидких диэлектриков в электрическом поле, существует довольно старая и до сих пор мало изученная проблема статической электризации слабопроводящих сред. Интерес к этой проблеме проявляется циклически [55–59], но ее окончательное решение далеко до завершения. Мы уже отмечали, что существуют два подхода к статической электризации: адсорбционный механизм с образованием ДЭС (если контактирующая среда является диэлектриком) и окислительно-восстановительный механизм (металл). Сводка результатов по токам инжекции в электрическом поле и токам электризации в рамках простейших моделей дана в таблице. Безусловно, эти результаты не отражают всей картины сложных контактных процессов и имеют оценочный характер. Достаточно указать на экспериментально обнаруженную экстремальную зависимость тока электризации от коэффициента омической проводимости углеводородной жидкости, чтобы понять всю необычность и загадочность этой проблемы (см. [55] и рис. 18). На наш взгляд, проблема статической электризации также должна решаться в многоионной модели [35] с учетом диссоциационно-инжекционных процессов в объеме жидкости и контактных процессов на поверхности с учетом реальной ее структуры.

Плотные слабоионизованные газы. Роль контактных процессов с участием электронов в поверхностных состояниях может быть значительной на начальной стадии развития коронного разряда, скажем, при образовании "затравочных" зарядов, которые вызывают лавинообразную ударную ионизацию нейтральных атомов (молекул) в объеме. Кроме того, поверхностные электронные состояния, будучи наименее энергетически

Таблица. Физико-химические схемы и расчетные формулы инжекционных процессов электролиза в жидких диэлектриках

Процесс	Плотность инжектируемого заряда	Плотность инжектируемого тока	Литература	Физико-химическая схема
Инжекция Шоттки	$q_{\infty} = q_A \frac{\exp(-\xi_{ad}/r_A)}{bK_1(b)}$	$J_i = \mu q_{\infty} E$	[36]	
$M + A^+B^- \rightleftharpoons M(e) + A^+B \rightarrow A_{free}^+$	$q_{\infty} = \frac{J_i}{\mu_+ E}$	$J_i = \frac{e\alpha_{ext} \alpha_{ox} N}{\alpha_{rd} + \alpha_{ext}}$	[19]	
$X + e^-(M) \rightleftharpoons X^-$	$q_i = \frac{ek_1xcx}{\mu E_{loc} + k_2xG(E_{loc})}$	$J_i = \mu q_i E$	[35]	
$X + e^-(M) \Rightarrow X^-$	$q_i = \eta_i E$	$J_i = \mu \eta_i E^2$	[35]	
Адсорбционная электризация	<p>Ток электризации</p> $J = (q_{s2} - q_{s1})SV_0, \quad S = 2\pi r_D R,$ $q_{sj} = K_{ad,j} q_0, \quad j = 1, 2$			
Электризация по ОВ-механизму	$J = \sqrt{2e\epsilon n_* \phi_0} 2\pi R V_0,$ $n_* = n_A/K_{ad}, \quad n_A = (k_1/k_2) c_A, \quad \phi_0 = k_B T/e,$ $K_{ad} = \int_{x_A}^{\infty} \exp(\xi_{ad}/x) dx$			
<p>Обозначения: ξ_{ad} — радиус действия короткодействующих сил, определяемый по (21); r_A — радиус иона; $b = 2(eE_{loc}/16\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}/\phi_0$; $K_1(b)$ — модифицированная функция Бесселя 1-го порядка; $\Pi(z) = -e^2/(16\pi\epsilon\epsilon_0 z) - eEz$; $\alpha_{ox}(\alpha_{rd})$ — константа скорости прямого перехода электрона из иона на электрод (обратного перехода из электрода на продукт реакции); α_{ext} — константа скорости инжекции с поверхности электрода в жидкость.</p>				

связанными, могут быть причиной электризации тел в газовой среде, содержащей электроотрицательные молекулы. Разумеется, это область малых токов, однако в течение длительного времени (или при наличии интенсивного обтекания тел) накопление зарядов может быть значительным, и эти процессы нельзя не принимать во внимание. По нашему мнению, процесс ионизации плотных газов, скажем воздуха, по окислительно-восста-

новительному механизму требует дополнительных как экспериментальных, так и теоретических исследований.

Список литературы

1. Onsager L J. *Chem. Phys.* 2 599 (1934)
2. Измайлов Н А *Электрохимия растворов* (М.: Химия, 1966)
3. Гордон Дж *Органическая химия растворов электролитов* (М.: Мир, 1979)
4. Томилов А П и др. *Электрохимия органических соединений* (Л.: Химия, 1968)
5. Колдин Е *Быстрые реакции в растворе* (М.: Мир, 1966)
6. Шварц М *Анионная полимеризация* (М.: Мир, 1971)
7. *Ионы и ионные пары в органических реакциях* (Под ред. М Шварца) (М.: Мир, 1975)
8. Жакин А И *УФН* 173 51 (2003)
9. Gallagher T J *Simple Dielectric Liquids: Mobility, Conduction, and Breakdown* (Oxford: Clarendon Press, 1975)
10. Адамчевский И *Электрическая проводимость жидких диэлектриков* (Л.: Энергия, 1972)
11. Сканави Г И *Физика диэлектриков (область слабых полей)* (М.–Л.: Гостехиздат, 1949)
12. *Органические полупроводники* (Под ред. В А Каргина) (М.: Наука, 1968)
13. Льюис Т, в сб. *Прогресс в области диэлектриков Ч. 1* (Под ред. Дж Б Беркса, Дж Г Шулмана) (М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962) с. 7
14. Morean O et al., in *Proc. of 1996 IEEE 12th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, Rome, Italy, July 15–19, 1996* (New York: IEEE, 1996) p. 405
15. Жданов С И, Грачева И П, в сб. *Жидкие кристаллы* (Под ред. С И Жданова) (М.: Химия, 1979) с. 35
16. Felici N F *Direct Current* 2 90 (1971)
17. Felici N F *Direct Current* 2 147 (1971)
18. Voinov M, Dunnett J S J. *Electrochem. Soc.* 120 922 (1973)
19. Castellanos F, in *Electrohydrodynamics* (CISM Courses and Lectures, No. 380, Ed. A Castellanos) (Wien: Springer, 1998) p. 1
20. Zhakin A I *Electrohydrodynamics: Basic Concepts, Problems and Applications* (Kursk: Technical Univ. Press, 1996)

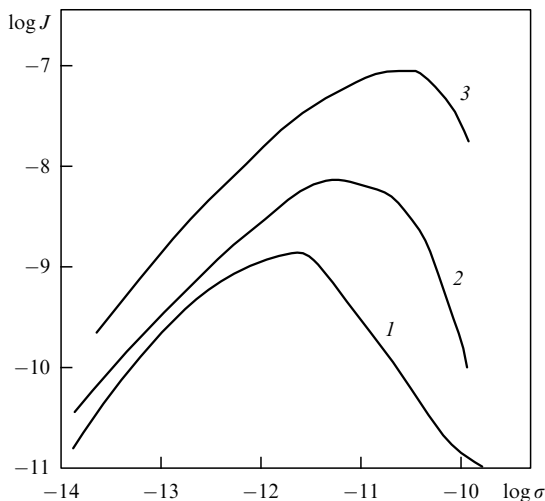


Рис. 18. Зависимость тока электризации от проводимости n-гептана при различных скоростях течения v_0 в платиновой цилиндрической трубе радиусом 0,07 см [55]: 1 — $v_0 = 1,5 \text{ м с}^{-1}$; 2 — $v_0 = 3,35 \text{ м с}^{-1}$; 3 — $v_0 = 10,9 \text{ м с}^{-1}$.

21. Королев Ю Д, Месяц Г А *Автоэмиссионные и взрывные процессы в газовом разряде* (Новосибирск: Наука, 1982)
22. Malter L *Phys. Rev.* **50** 48 (1936)
23. Каминский М *Атомные и ионные столкновения на поверхности металлов* (М.: Мир, 1967)
24. *Электронная эмиссия* (М.: ИЛ, 1962)
25. Brouche M, Gosse Y-P, in *Proc. of 1996 IEEE 12th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, Rome, Italy, July 15–19, 1996* (New York: IEEE, 1996) p. 130
26. Basseches H, Barres M W *Ind. Eng. Chem.* **50** 959 (1958)
27. Месяц Г А *УФН* **165** 601 (1995)
28. Little R P, Whithney W T J. *Appl. Phys.* **34** 2430 (1963)
29. Остроумов Г А *Взаимодействие электрических и электрогидродинамических полей: физические основы электродинамики* (М.: Наука, 1979)
30. Рубашов И Б, Бортников Ю С *Электрогазодинамика* (М.: Атомиздат, 1971)
31. Жакин А И, Тарапов И Е, Федоненко А И *Электронная обработка материалов* (5) 37 (1983)
32. Zhakin A I, in *Electrohydrodynamics* (CISM Courses and Lectures, No. 380, Ed. A. Castellanos) (Wien: Springer, 1998) p. 83
33. Lacroix J C, Atten P, Hopfinger E J. *J. Fluid Mech.* **69** 539 (1975)
34. Киселев В Ф, Козлов С Н, Зотеев А В *Основы физики поверхности твердого тела* (М.: Наука, 1999)
35. Жакин А И *Изв. АН СССР, Механика жидкости и газа* (4) 3 (1986)
36. Felici N J, Gosse J P *Revue Phys. Appl.* **14** 629 (1979)
37. Стишков Ю К, Остапенко А А *Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках* (Л.: Изд-во ЛГУ, 1989)
38. Thomson J J (Sir), Thomson G P *Conduction of Electricity Through Gases* Vol. 1, 3rd ed. (Cambridge: Univ. Press, 1928) p. 193
39. Семенихин Н М, Жолковский Э К *Электрохимия* **18** 691 (1982)
40. Семенихин Н М, Жолковский Э К *Электрохимия* **18** 874 (1982)
41. Семенихин Н М, Жолковский Э К *Электрохимия* **18** 1323 (1982)
42. Рычков Ю М, Стишков Ю К *Коллоидный журн.* **6** 1204 (1978)
43. Жакин А И *Электронная обработка материалов* (2) 48 (1988)
44. Моррисон С *Химическая физика поверхности твердого тела* (М.: Мир, 1980)
45. Волькенштейн Ф Ф *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М.: Наука, 1987)
46. Фрумкин А Н *Электродные процессы. Избранные труды* (М.: Наука, 1987)
47. Дамаскин Б Б, Петрий О А *Введение в электрохимическую кинетику* 2-е изд. (М.: Высшая школа, 1983)
48. Багоцкий В С *Основы электрохимии* (М.: Химия, 1988)
49. Кришталик Л И *Электродные реакции. Механизм элементарного акта* (М.: Наука, 1979)
50. Догондзе Р Р, Кришталик Л И *Успехи химии* **44** 1987 (1975)
51. Догондзе Р Р, Кузнецов А М "Современное состояние теории электродных процессов", в сб. *Итоги науки. Сер. Электрохимия. 1967* (М.: ВИНТИ, 1969) с. 5
52. Горонковский И Т, Назаренко Ю П, Некряч Е Ф *Краткий справочник по химии* (Под ред. А Т Пилипенко) 5-е изд. (Киев: Наукова думка, 1987)
53. Захарченко В В и др. *Электризация жидкостей и ее предотвращение* (М.: Химия, 1976)
54. Бобровский С А, Яковлев Е И *Защита от статического электричества в нефтяной промышленности* (М.: Недра, 1983)
55. Koszman I, Gavis J *Chem. Eng. Sci.* **17** 1023 (1962)
56. Gavis J, Koszman I *J. Colloid Sci.* **16** 375 (1961)
57. Фридрихсберг Д А, Щигловский Н В, в сб. *Исследование в области поверхностных сил* (М.: Наука, 1967) с. 421
58. Гогосов В В, Никифорович Е Н, Толмачев В В *Магнитная гидродинамика* (2) 59 (1979)
59. Жакин А И *ПМТФ* (5) 31 (1982)
60. Делахей П *Новые приборы и методы в электрохимии* (М.: ИЛ, 1957)
61. Swan D W, Lewis T J *Proc. Phys. Soc. London* **73** 501 (1961)
62. Swan D W, Lewis T J *J. Electr. Soc.* **107** 180 (1960)
63. Sletten A M *Nature* **183** 311 (1957)
64. Green W B *J. Appl. Phys.* **26** 1257 (1955)
65. Preston G P, Bircumshaw L L *Philos. Mag.* **7** 707 (1935)
66. Жакин А И *Магнитная гидродинамика* (2) 70 (1982)
67. *Технология тонких пленок* Справочник, Т. 2 (Под ред. Л Майсела, Р Гленга) (М.: Советское радио, 1977)
68. Mott N F, Gurney R W *Electronic Processes in Ionic Crystals*. 2nd ed. (Oxford: Clarendon Press, 1948) Ch. V
69. Капцов Н А *Коронный разряд* (М.: Гостехиздат, 1947)
70. Ватажин А Б и др. *Электрогазодинамические течения* (Под ред. А Б Ватажина) (М.: Наука, 1983)
71. Halpern B, Gomer R J. *Chem. Phys.* **43** 1069 (1965)
72. Halpern B, Gomer R J. *Chem. Phys.* **51** 1031 (1969)
73. Смирнов Б М *Физика слабоионизованного газа в задачах с решениями* 3-е изд. (М.: Наука, 1985)
74. Биберман Л М, Воробьев В С, Якубов И Т *Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы* (М.: Наука, 1982)
75. Синкевич О А, Стаханов И П *Физика плазмы. Стационарные процессы в частично ионизованном газе* (М.: Высшая школа, 1991)
76. Rose A *Phys. Rev.* **97** 1538 (1955)
77. Шикин В Б, Монарха Ю П *Двумерные заряженные системы в гелии* (М.: Наука, 1989)
78. Стерн Ф, в сб. *Новое в исследовании поверхности твердого тела* Вып. 2 (М.: Мир, 1977)
79. Волков В А, Петров В А, Сандомирский В Б *УФН* **131** 423 (1980)
80. Андо Т, Fowler A B, Stern F *Rev. Mod. Phys.* **54** 437 (1982)
81. Комник Ю Ф *Физика металлических пленок: Размерные и структурные эффекты* (М.: Атомиздат, 1979)
82. Паргетский Н Б *УФН* **128** 69 (1979)
83. Ансельм А И *Введение в теорию полупроводников* 2-е изд. (М.: Наука, 1978)
84. Boudreaux D S, Cutler P H *Surf. Sci.* **5** 230 (1966)
85. Смирнова Н А *Методы статистической термодинамики в физической химии* (М.: Высшая школа, 1973)
86. Давыдов А С *Квантовая механика* (М.: Физматлит, 1963)
87. Блохинцев Д И *Основы квантовой механики* (М.: Наука, 1976)
88. Смирнов Б М *Отрицательные ионы* (М.: Атомиздат, 1978)
89. Веденеев В И и др. *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону* Справочник (М.: Изд-во АН СССР, 1962)
90. Радченко И В *Молекулярная физика* (М.: Наука, 1965)
91. Копылов Ю А *Труды Днепрпетровского сель.-хоз. ин-та. Органические полупроводники* **27** 3 (1974)
92. Artana G et al., in *Proc. of 1996 IEEE 12th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, Rome, Italy, July 15–19, 1996* (New York: IEEE, 1996) p. 137
93. Dikarev V et al., in *Proc. of 1999 IEEE 13th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Pielectric Liquids, Nara, Japan, July 20–25, 1999* (Nava-Ken: New Public Hall, 1999) p. 33
94. Сажин В И, Шуваев В П *Электрохимия* **2** 831 (1966)
95. Болога М К, Гросу Ф П, Кожухарь И А *Электроконвекция и теплообмен* (Под ред. Г А Остроитова) (Кишинев: Штиинца, 1977)
96. Jones T В *Adv. Heat Transf.* **14** 107 (1978)
97. Мелчер Дж *Магнитная гидродинамика* (2) 3 (1974)
98. Мелчер Дж, Тейлор Дж, в сб. *Механика. Периодический сборник переводов иностранных статей* (М.: Мир, 1971) с. 68

Electrode and transient processes in liquid dielectrics

A.I. Zhakin

Kursk State Technical University,

ul. 50-letiya Oktyabrya 94, 305040 Kursk, Russian Federation

Tel. (7-0712) 560-590. Fax (7-0712) 561-885. E-mail: zhakin@mail.ru

Electron transfer kinetics between an electrode and an electron acceptor in electrolytes, liquid dielectrics and dense gases is comparatively analyzed for the case of a weak field. Electrode charge distribution patterns in a liquid dielectric (or a dense weakly conductive gas) under an externally applied high-voltage field are examined. It is shown that the quadratic I–V behavior of the system is determined by the way in which surface state electrons are transferred. The transient processes involved are discussed, and characteristic formation times for steady-state near-electrode patterns are calculated.

PACS numbers: **73.20**, –r, **73.40**. –c, **82.45**. –h

Bibliography — 98 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **176** (3) 289–310 (2006)

Received 30 June 2004, revised 31 October 2005

Physics – Uspekhi **49** (3) (2006)