

УДК 544.622 (045)

О.М. Зубченко, канд. техн. наук, доц.  
Л.І. Павлюх, асп.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ НА МЕЖІ ЕЛЕКТРОД-ДІЕЛЕКТРИК

*Показано, що, притягаючи сусідні частинки діелектрика, іон зменшує потенційний бар'єр між нейтральними частинками діелектрика та іоном, сприяючи надбар'єрному переходу низькоенергетичних (теплових) електронів.*

*In article was concerned that ion decrease a potential barrier between neutral dielectric's charges and ion that is conducive to over barrier transition of low energy (thermal) electrons.*

### Постановка проблеми

Технологічні процеси електроочищення рідин від частинок механічних забруднень, електроіскрової обробки металів, а також процеси очищення поверхонь деталей електрогідравлічним ударом, повністю визначаються фізикою діелектриків, тобто закономірністю утворення і руху носіїв надмірних електричних зарядів (електронів, іонів) у діелектриках.

Основою утворення надмірних зарядів є фізичні явища переходу електронів через потенційний бар'єр, який існує між частинками діелектрика (атомами, молекулами або іонами в іонних кристалах) і створює межу розділу електрод-діелектрик.

### Аналіз досліджень і публікацій

Як відомо з класичної механіки, електрон може подолати потенційний бар'єр тільки в тому випадку, якщо він має достатньо кінетичної енергії [1] або схильний до впливу (понад  $5 \cdot 10^9$  В/м) електричного поля [2; 3]. Відповідно до законів квантової механіки електрон, що має меншу енергію, може проникнути крізь потенційний бар'єр за рахунок тунелювання [3]. Цей процес може бути помітним лише у разі напруження зовнішнього макроскопічного (без урахування шорсткості поверхні і корпускулярної будови електрики) електричного поля  $E_m \geq 10^8$  В/м. Проте в літературі описано численні дані дослідів (екзоелектронна емісія, електроконвективний рух ізолювальних рідин [4], електроочищення рідких діелектриків [1] тощо), що свідчать про перехід електронів через бар'єр за електричних полів значно менших ( $E_m \leq 10^5$  В/м) і які поки що не мають теоретичного пояснення, що призупиняє розроблення ефективних технологічних процесів. У класичній квантовій механіці, розглядаючи перехід електронів у діелектриках через потенційний бар'єр, використовують припущення про незмінність відстаней між частинками діелектрика.

У цій роботі показано, що, притягуючи сусідні частинки діелектрика, іон зменшує потенційний бар'єр між нейтральними частинками діелектрика та іона, сприяючи надбар'єрному переходу низькоенергетичних (теплових) електронів.

### Постановка завдання

Для з'ясування механізму переходу електронів через потенційний бар'єр розглянемо процеси, які відбуваються в мікрооб'ємі діелектрика, що містить іон, і розташовані навколо нього електронейтральні атоми діелектрика. Неоднорідне електричне поле іона поляризує і притягує атоми навколо нього. Це фізичне явище вважають загальноприйнятим [5], однак розрахунків, які кількісно характеризують вплив сил тяжіння на іон, немає.

### Розрахунки, які характеризують вплив сил тяжіння на іон

Силу, з якою притягується поляризований атом до іона, можна визначити за формулою

$$f_j = p \operatorname{grad} E = (p_1 + \beta E) \operatorname{grad} E, \quad (1)$$

де  $p$  – дипольний момент частки;

$p_1$  – постійний дипольний момент частки;

$\beta$  – поляризаційність частки.

Поблизу іона на відстані  $r = 2/3$  А існує міцне місце електричне поле за скільки завгодно слабких зовнішніх макроскопічних полів  $E_m$ :

$$E_{\text{МК}} = \frac{e}{4\pi e \epsilon_0 r^3};$$

$$E_{\text{МК}} = (1,7/3,8)10^{10} \text{ В/м}^2. \quad (2)$$

Електричне поле іона різко неоднорідне і, якщо  $r = 2/3$  А:

$$\operatorname{grad} E_{\text{МК}} = \frac{e}{2\pi e \epsilon_0 r^3};$$

$$\operatorname{grad} E_{\text{МК}} = (1/3,6)10^{10} \text{ В/м}^2, \quad (3)$$

де  $e$  – величина елементарного заряду;  
 $\epsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму.

Підставивши у формулі (1) значення  $E$  з виразу (2), а значення  $\text{grad } E$  із формули (3) і зазначивши

$$\frac{e}{2\pi e\epsilon_0} = K, \tag{4}$$

отримаємо

$$f_j = \left(p_1 + \frac{3K}{r_j^2}\right) \frac{2K}{r_j^2}. \tag{5}$$

Атоми, притягнені до іона, будуть чинити на нього тиск:

$$P = \frac{\sum_{j=1}^n f_j N_j}{S_0} = \frac{\sum_{j=1}^n \left(p_1 + \frac{\beta K}{r_j^2}\right) \frac{2K}{r_j^2} N_j}{4\pi r_0^2} =$$

$$= \frac{K p_1 \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_j^2} N_j}{2\pi r_0^2} + \frac{K^2 \beta \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_j^2} N_j}{2\pi r_0^2} = P(p_1) + P(\beta), \tag{6}$$

де  $N_j$  – кількість атомів в  $j$ -му шарі;  
 $S_0$  – площа поверхні іона;  
 $r_j$  – відстань від іона до  $j$ -го атома;  
 $r_0$  – радіус іона.

Припустимо для спрощення, що навколо іона атоми розміщені у вигляді кубічної ґратки з міжатомною відстанню  $3A$ . Тоді в першому шарі куба, який оточує іон, існуватиме 26 атомів, в другому – 98 атомів, а в третьому і четвертому – 218 і 388 атомів відповідно.

Припустимо також, що на атоми діелектрика діє лише електричне поле іона, а відносна діелектрична проникність  $e = 1$ .

Останні два припущення мають силу лише коли іон взаємодіє з першим шаром навколишніх атомів діелектрика, оскільки між ними немає поляризованої речовини. Між іонами і другим шаром атомів містяться сильно поляризовані атоми першого шару, тобто діелектрична проникність часток першого шару більше величин, наведених у таблицях довідників.

З видаленням від іона поляризації атомів діелектрична проникність речовини зменшується до табличних значень.

Із формул (4), (6) видно, що сила тяжіння поляризованих атомів, які існують в другому шарі і більш віддалених шарах, зменшується зворотно

пропорційно і, якщо  $e = 1$ , дає підвищені значення тиску. Використання підвищених значень тиску виправдано тим, що поляризовані атоми першого та інших шарів є диполями.

Поле між диполями сусідніх шарів значно більше від поля іона, і диполь-дипольні взаємодії атомів можуть викликати сильніше стиснення, ніж якщо припустити, що  $e = 1$ .

Ці взаємодії досить складні і потребують спеціального розгляду.

Результати розрахунків  $P(\beta)$  та  $P(p_1)$  зображено на рис. 1.

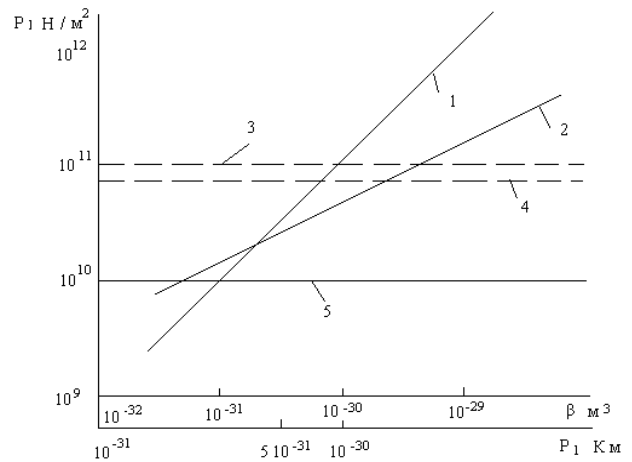


Рис. 1. Тиск атомів діелектрика на йон:  
 1 – залежність  $P(\beta)$ ;  
 2 – залежність  $P(p_1)$ ;  
 3, 4 – тиски, за яких відбувається збільшення електропровідності відповідно органічного скла і парафіну;  
 5 – тиск, за якого відбувається збільшення електропровідності води і кам'яної солі

Наведена складова тиску  $P(\beta)$  характеризує другу складову у правій частині формули (6) і дуже швидко прямує до своєї межі, та внесок четвертого шару становить лише 1,5 %. Тому в розрахунках можна обмежитись першими двома шарами атомів діелектрика, їх внесок становить близько 96 %.

Орієнтаційна складова тиску  $P(p_1)$ , що характеризується першою складовою у правій частині формули (6), повільніше прямує до межі, і внесок четвертого шару атомів становить 11 %.

За допомогою пристрою, який дозволяє створювати тиск близько  $10^{11}$  Н/м<sup>2</sup> між наковальнями, виготовленими з алмаза типу карбонадо, речовини  $Al_2O_3$ ,  $NaCl$ ,  $S$ ,  $SiO_2$  та алмаз були переведені в металічний провідниковий стан [5]. У табл. 1 зображено досліджені діапазони тиску, в яких діелектрики стискаються на фронті потужної ударної хвилі і збільшують свою електропровідність [6].

Таблиця 1

## Збільшення електропровідності діелектриків при великому тиску

Речовина діелектрика	Діапазон		Ступінь стиснення
	досліджених тисків $p \cdot 10^{-10}$ , Н/м <sup>2</sup>	змінення електропровідності, см <sup>-1</sup>	
Кам'яна сіль	1-7,9	$2 \cdot 10^{-5}$ -3,26	1,26-1,85
Вода	4,65-7,05	$1,2 \cdot 10^{-1}$ - $7,1 \cdot 10^{-1}$	1,62-1,81
Парафін	0-1	$10^{-5}$ - $2 \cdot 10^2$	-
Органічне скло	6-10	$10^{-18}$ - $10^2$	-
	8-8,2	$10^{-15}$ - $2 \cdot 10^2$	-

Оптичними дослідженнями [6] встановлено, що збільшення електропровідності за ударного стику NaCl, що викликано збільшенням кількості вільних електронів, термічно "закинутих" в зону провідності, діелектрики набувають електронної провідності під дією високого тиску.

Збільшення енергії електронів не єдиний механізм, що дозволяє електронам переходити через бар'єр і здійснювати електронну провідність діелектрика.

На рис. 2 зображено схему розподілення енергетичних рівнів та потенційних бар'єрів, у недеформованому діелектрику якої видно, що над бар'єром можуть рухатися лише електрони, які мають достатню кінетичну енергію.

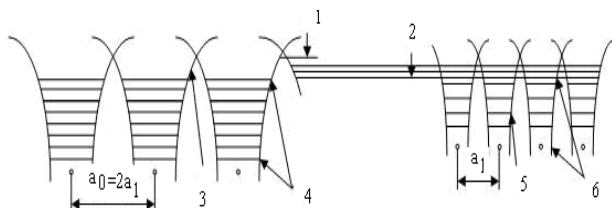


Рис. 2. Зменшення потенційного бар'єра між атомами у процесі стиснення діелектрика:

- 1 – зона провідності недеформованого діелектрика;
- 2 – зона провідності стисненого діелектрика;
- 3 – потенційний бар'єр між атомами недеформованого діелектрика;
- 4 – валентна зона недеформованого діелектрика;
- 5 – потенційний бар'єр між атомами стисненого діелектрика;
- 6 – валентна зона стисненого діелектрика;
- $a_0$ ,  $a_1$  – відстань між атомами недеформованого та стисненого діелектрика відповідно

У разі стиснення зовнішніми силами величини зменшення відстані між частинами діелектрика можна обчислити за формулою

$$\lambda = a_0 - a_1 = a_0 \left(1 - \frac{1}{\sqrt[3]{v_1}}\right), \quad (7)$$

де  $a_0$  – міжатомна відстань у недеформованому діелектрику;

$a_1$  – міжатомна відстань у стисненому діелектрику;

$v_1$  – ступінь стиснення діелектрика.

Підставивши у формулу (7) значення  $v_1$ , за якого питомий об'ємний електричний опір діелектрика різко зменшується, визначимо ширину потенційного бар'єра між частинами діелектрика. Так, для NaCl

$$v_1 \approx 1,26 \div 1,85;$$

$$\lambda = 0,2 \div 0,6 \text{ \AA}.$$

На рис. 2 схематично позначено, як зменшення відстаней між атомами діелектрика (у разі його стиснення) зменшує ширину та висоту кожного потенційного бар'єра між атомами.

Бар'єри "тонуть" і зовнішні валентні електрони можуть вільно переходити над ними до сусідніх електронів. Відбувається "узагальнення" електронів, а діелектрик набуває електричної провідності у об'ємі з достатньо сильним стисканням. Сформована зона провідності в стисненому діелектрику міститься на рівні валентної зони недеформованого діелектрика. Отже, у стисненому зовнішніми силами діелектрику значна частина електричного струму виникає під дією електронів із низькою енергією.

Дискретно розташовані в об'ємі діелектрика зайві заряди (іони) є джерелом "внутрішніх" сил. Якщо електронейтральні атоми діелектрика мають значні  $p_1$  та  $\beta$  (табл. 2), то з притягненням їх до іона виникає тиск близько  $10^{10}$ - $10^{12}$  Н/м<sup>2</sup> (рис. 1).

Під впливом такого високого тиску відбувається також стиснення діелектрика і зменшення потенційних бар'єрів. Однак внаслідок стиснення потенційні бар'єри "тонуть" лише в мікрообласті і навколо йона.

Створена зона провідності низькоенергетичних електронів не виходить за межі мікрообласті (рис. 3).

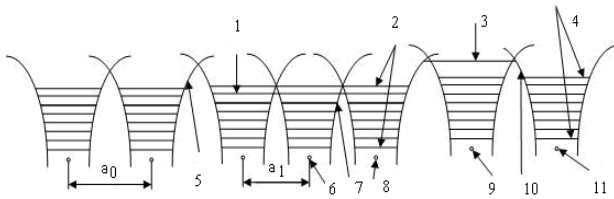


Рис. 3. Зменшення потенційних бар'єрів між іоном і контактуючими з ним атомами діелектрика:

- 1, 2 –валентна зона і зона провідності в мікрооб'ємі діелектрика навколо іона відповідно;  
 3, 4 –валентна зона і зона провідності в об'ємі діелектрика відповідно;  
 5, 8, 9, 11 – ядра атомів діелектрика;  
 6 – ядро іона діелектрика;  
 7 – потенційний бар'єр між іоном та атомом діелектрика;  
 10 – потенційний бар'єр між атомами діелектрика

Таблиця 2

**Дипольні моменти та поляризованість атомів, іонів і молекул**

Речовина	Дипольний момент	Поляризованість	Питома електропровідність
N	0	27	$2,3 \cdot 10^5$
K	0	34	$1,6 \cdot 10^5$
He	$5 \cdot 10^{-32}$ (0,015)	0,21	–
Ne	$5 \cdot 10^{-32}$ (0,015)	0,398	–
H <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-32}$ (0,015)	0,79	–
Kr	$10^{-31}$ (0,03)	2,43	–
CH	0	10,4	$10^{-18}$
CHF	$5,2 \cdot 10^{-30}$ (1,57)	10,2	–
CHCl	$5,8 \cdot 10^{-30}$ (1,89)	13,2	–
CHBr	$5,9 \cdot 10^{-30}$ (1,77)	–	$2 \cdot 10^{-11}$
CH	0	11,9	$10^{-18}$
H <sub>2</sub> O	$6,1 \cdot 10^{-30}$ (1,84)	1,49	$10^{-18}$
Li <sup>+</sup>	0	0,03	–
Na <sup>+</sup>	0	0,41	–
K <sup>+</sup>	0	1,33	–
Rb <sup>+</sup>	0	1,98	–
Cs <sup>+</sup>	0	3,34	–
F <sup>-</sup>	0	0,64	–
Cl <sup>-</sup>	0	2,96	–
Br <sup>-</sup>	0	4,16	–

Г	0	6,43	–
---	---	------	---

У цій мікрообласті діелектрика відбувається перехрещення електронних орбіталей іона та навколишніх його атомів. Через колективізацію електронів діелектрик набуває електронну провідність, зона провідності знаходиться на енергетичному рівні валентної зони недеформованого діелектрика.

Порівняння даних табл. 1 із залежностями  $P(\beta)$  та  $P(p_1)$ , наведеними на рис. 1, показує, що діапазон тиску, в якому починається збільшення електропровідності діелектриків, займає лише частину діапазону тиску, який створюється тяжінням поляризованих частинок діелектрика до іона. Звідси випливає, що лише ті діелектрики мають помітну електронну провідність, частинки яких, притягаючись до іона, здатні створити в мікрообласті навколо іона тиск більше, ніж  $10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>.

Із формул (6) і (7) випливає, що чим більше  $p_1$  і  $\beta$ , тим більший тиск створюється в мікрооб'ємі, тим більші стиснення бар'єра та перекриття електронних оболонок іона та оточуючих його частин, а значить і більша ймовірність переходу теплових (валентних) електронів над бар'єром.

Розглянутий механізм переходу електронів у діелектрики складений з електронейтральних атомів. Якщо діелектрик складається з молекул або іонів (іонні кристали), то зона локалізації надлишкового заряду збільшується.

Наприклад, якби кристал NaCl був утворений з атомів, то навіть за

$$\beta = 4,1 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3,$$

оточуючі частинки чинили б на іон тиск до  $3,2 \cdot 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup>.

Оскільки цей тиск вище лінії 5 (рис. 1), то кристал NaCl мав би високу електропровідність. Насправді ж кристал NaCl утворений із іонів.

Уведення в нього зайвого електрона призведе до нейтралізації одного з позитивних іонів лужного металу. При цьому сили тяжіння, що існували між попереднім позитивним іоном і оточуючими його шістьма негативними іонами Cl<sup>-</sup>, зникають. Уведений у кристал надлишковий негативний заряд виявляється розподіленим у мікрооб'ємі, що займає шість негативних іонів Cl<sup>-</sup>.

Радіус цього мікрооб'єму удвічі більший середньої відстані між іонами. Кількісні оцінки за формулою (6) ведуть до величини тиску порядку  $1,5 \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup> (рис. 1).

Частково цим пояснюється досить низька електропровідність кристала NaCl.

#### **Висновки**

Урахування тонкої структури електричного поля поблизу іонів дозволило встановити наявність створення в мікрооб'ємі діелектрика навколо іона зони провідності, розташованої нижче зони провідності (на рівні валентної зони) недеформованого діелектрика, шляхом зменшення висоти і ширини потенційних бар'єрів за рахунок стиснення діелектрика під дією сил тяжіння частинок діелектрика до іона. Запропонований механізм надбар'єрного переходу кількісно пояснює електронну складову електропровідності діелектрика, а також перехід електронів через межу розділу електрод-діелектрик без квантового явища – тунелювання. Явище переходу низькоенергетичних (теплових) електронів через “тонучі” бар'єри

може бути використане для пояснення електроконвективного руху рідких діелектриків, електроочищення рідин, електроіскрового оброблення, а також для вибору оптимальних режимів технологічних процесів.

#### **Література**

1. *Олофинский Н.Ф.* Электрические методы обогащения. – М.: Недра, 2002. – 518 с.
2. *Калашиников С.Г.* Электричество. – М.: Наука, 1995. – 640 с.
3. *Матвеев А.Н.* Электричество и магнетизм. – М.: Высш. шк., 1993. – 463 с.
4. *Эрдей-Груз Т.* Основы строения материи. – М.: Мир, 1997. – 438 с.
5. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атоиздат, 1999. – 240 с.
6. *Справочник химика.* Т. 1. – М.-Л.: Госхимиздат, 1983. – 420 с.

Стаття надійшла до редакції 09.11.07.