

Ионная электропроводность слабопроводящей органической жидкости в поле инжектирующих электродов

И. И. Берил^а, М. К. Болога^б

^аПриднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко,

ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

^бИнститут прикладной физики АНМ,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md

Приведена формула для ионной электропроводности слабопроводящей органической жидкости с некоторой корректировкой известной формулы Френкеля для жидкостей со сложными молекулами. Оценены силы межкластерного и внутрикластерного взаимодействия атомов. Показано, что межкластерное взаимодействие значительно меньше, чем внутрикластерное. Оценен минимальный размер кластера, который для подсолнечного масла составляет $\sim 10^{-7}$ см.

УДК 537.33

Ионная электропроводность слабопроводящих жидкостей, таких как нефтяные и растительные масла, рассматривалась в многочисленных работах, основные из которых [1–5]. В них углеводородные жидкости классифицируются по типу электропроводности как слабые электролиты с ионной электропроводностью. Электронная электропроводность в слабопроводящих жидкостях отрицалась. Вместе с тем в ряде работ [6–8] экспериментальными исследованиями показано, что слабопроводящие жидкости, полученные путем плавления твердых полупроводниковых материалов, в жидком состоянии имеют полупроводниковый характер электропроводности. Диапазон электропроводности рассматриваемых жидкостей – 10^{-8} Ом⁻¹·м⁻¹ ÷ 10^{-17} Ом⁻¹·м⁻¹. Для разрешения возникшего противоречия был выполнен цикл работ [9–14], в которых доказывается, что слабопроводящие органические жидкости являются полупроводниками и имеют: полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности [9]; трансляционную симметрию примесных атомов [15]; нелинейность вольт-амперных зависимостей, характерную для полупроводников; полупроводниковый характер зависимостей коэффициентов пропускания и поглощения света от длины волны [11].

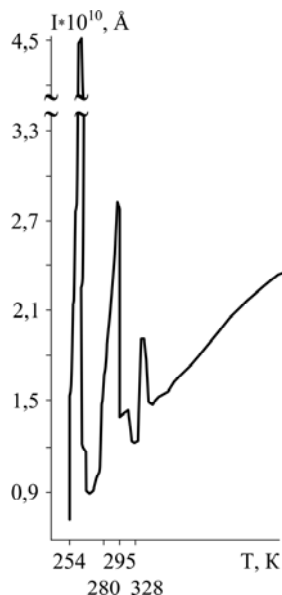
При измерении электропроводности слабопроводящей жидкости ее помещают в стандартную ячейку с охранным электродом. В плоскопараллельной ячейке концентрация электронов в приэлектродной области составляет 10^{11} – 10^{12} см⁻³. Действительно, на поверхности металлического электрода концентрация электронов составляет $\sim 10^{15}$ см⁻³ [16], и если учесть распределение Ферми для плотности состояний электронов по энергиям, то, зная работу выхода

электронов из металла в среду (~ 4 эВ), получим $n \sim 10^{11}$ см⁻³. Кроме того, средняя плотность объемного заряда в жидкости $\rho \sim 10^{-2}$ Кл/м³ [15] и концентрация электронов $n \sim 10^{-2}$ Кл/м³/ $e = 0,625 \cdot 10^{11}$ см⁻³. В системе с игольчатыми электродами (с высоким уровнем инжекции электронов) концентрация электронов возле игольчатых электродов отрицательной полярности выше, что создает пространственный заряд, ограничивающий рост тока. Образующийся запорный слой становится причиной нелинейности в вольт-амперной характеристике. Вместе с тем в слабопроводящих жидкостях ионная электропроводность по величине сопоставима с электронной, поэтому цель настоящей работы – уточнить формулу для ионной электропроводности в рамках кластерно-кристаллической модели жидкости.

Методом термостимулированного разряда (ТСР) на примере подсолнечного масла с растворенным в нем минеральным воском определены вклады ионной и электронной составляющих в общий ток жидкости. На рисунке представлена зависимость тока разрядки заряженной инжекцией жидкости при повышении температуры с постоянным равномерным темпом нагрева [14]. Отношение площади под ионным пиком (первый на рисунке) к площади под двумя электронными пиками (второй и третий) на термограмме составляет 0,8, то есть электронных носителей заряда на 20% больше, чем ионных [13].

Так как темп нагрева постоянен, то, выделив под каждым пиком площадь, граничащую с осью абсцисс, найдем произведение тока на время для ионной и электронной составляющих заряда. Установлено, что электронные пики наблюдаются при постоянных температурах [15], в то время

как ионный пик – при различных температурах в разных опытах, так как электронные пики происходят вследствие захвата инжектированных с электродов электронов примесными центрами с последующей их термической ионизацией при строгих температурах. Измерение указанных площадей показывает, что площадь под 1-м пиком (ионным) относится к сумме площадей под 2-м и 3-м пиками (электронными) как 0,8.



Термотокограмма ТСР заряженной суспензии воск-подсолнечное масло ($\varphi = 0,01$).

Электропроводность ионной составляющей для простых жидкостей, содержащих небольшое количество атомов в молекуле, может быть записана в виде [17]:

$$\sigma_u = \frac{ne^2\delta^2}{6\kappa T\tau_0} e^{-U/\kappa T}, \quad (1)$$

где n – концентрация примесных ионов; e – заряд электрона; δ – среднее расстояние между соседними положениями устойчивого равновесия; τ_0 – период колебаний иона; κ – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; U – энергия вязкого трения.

В случае органических жидкостей, таких как растительные масла или углеводородные жидкости, молекула имеет сложный вид, и примесный атом находится в одном из узлов кристаллического кластера, минимальный размер которого – одна молекула ($\sim 10^{-7}$ см), то есть $\delta \sim 10^{-7}$ см.

Концентрация ионных носителей тока, исходя из плотности ионного заряда $\rho_n \sim 1,6 \cdot 10^{-2}$ Кл/м³ [15], составляет $\sim 10^{17}$ м⁻³, $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с; $\sigma_n \sim 0,64 \cdot 10^{-9}$ Ом⁻¹·м⁻¹ [12].

Оценивая энергию вязкого трения по (1), используя приведенные данные, находим $U \sim 0,8$ эВ. Из полученного значения для U несложно оценить минимальный размер кластера.

Внутрикластерное взаимодействие атомов значительно больше, чем межкластерное, определяемое энергией вязкого трения. Примесные ионы дрейфуют по направлению поля вместе с кластерами.

Примесные атомы 1-й и 2-й групп периодической системы, например натрий, медь, магний, внедренные в подсолнечное масло [10, 11], располагаются в строго определенные узлы кристаллической решетки кластера. Реагируя со свободными жирными кислотами, входящими в состав подсолнечного масла, Na, Cu, Mg образуют соли жирных кислот, которые не всегда выпадают в осадок.

Растворение органических соединений, содержащих металлы, дает устойчивые во времени полупроводники. Растворение хлорофилла, содержащего атом Mg, в подсолнечном масле образует устойчивый полупроводник p -типа.

Атомы хлорофилла распределяются в строго отведенные для них узлы в кристаллической решетке в соответствии с минимумом энергии для каждого атома.

Оценим энергию диполь–дипольного притяжения между двумя ближайшими одинаковыми атомами в кластере подсолнечного масла по формуле [18]:

$$U_{d,d} = \frac{q^2 l^2 (3R^2 - l^2)}{2\pi\epsilon_0\epsilon R (R^2 - l^2)^2}, \quad (2)$$

где $q = Ze$ – заряд диполя; l – его размер; R – расстояние между атомами; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; ϵ – диэлектрическая проницаемость.

При $Z = 1$; $R = 2 \cdot 10^{-10}$ м, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл для двух одинаковых атомов водорода получим $U_{d,d} \approx 17,5$ эВ.

Если учитывать взаимодействие между атомами углерода и углерода с водородом и другими атомами, то получим, что внутрикластерная энергия притяжения значительно больше (на один порядок), чем энергия взаимодействия между кластерами. Это исключает “прыжки” примесных атомов внутри кластера при невысоких температурах.

Если в (2) R – расстояние от центрального атома в кластере до границы кластера, то

$$U_{d,d} = 0,8 \text{ эВ} \approx \frac{3q^2 l^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon R_{\min}^3}, \text{ так как } R \gg l.$$

Определив R_{\min} , получим, что минимальный размер кластера составляет $\sim 10^{-7}$ см и соответствует размеру молекулы подсолнечного масла.

Таким образом, ионная электропроводность в слабопроводящих органических жидкостях описывается формулой (1) с той лишь разницей, что δ – размер кластера; τ_0 – время “прыжка” кластера из одного положения в другое; U – энергия

вязкого трения между кластерами. Примесные ионы перемещаются в жидкости вместе с кластерами в направлении сил поля и при достижении электрода удаляются из кластера за счет возникающих сил между ионом и электродом значительно больших, чем внутрискластерные силы.

Энергия взаимодействия иона с электродом $W = \frac{q_1 \cdot \sigma \cdot 1 \text{ м}^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \sim 10^2$ эВ больше на порядок внутрискластерного взаимодействия. Здесь $q_1 = e$ – заряд иона; $\sigma = \epsilon\epsilon_0 E$ – плотность заряда плоского металлического электрода; $E \sim 10^3$ В/см – напряженность поля, $r \sim 10^{-7}$ см.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остроумов Г.А. *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей*. М.: Наука, 1979. 319 с.
2. Остроумов Г.А., Петриченко Н.А. Изолирующие жидкости как ионные проводники электричества. *Электронная обработка материалов*. 1974, (1), 40–44.
3. Остроумов Г.А., Стишков Ю.К. Распределение потенциала и концентраций ионов в плоскопараллельной электролитической ячейке в условиях окислительно-восстановительных процессов на нейтральных электродах при протекании постоянного тока. *Электронная обработка материалов*. 1970, (1), 36–39.
4. Жевелюк М.Ю. Зависимость удельной электропроводности неметаллических жидкостей от температуры. *Электронная обработка материалов*. 1968, (4), 39–45.
5. Толчинская О.Е., Казацкая Л.С., Солодовниченко И.М. Токи насыщения в некоторых органических жидкостях, ограниченных пространственным зарядом. *Электронная обработка материалов*. 1973, (3), 45–48.
6. Регель А.Р., Глазов В.М. *Физические свойства электронных расплавов*. М.: Наука, 1980. 296 с.
7. Алексеев В.А., Андреев А.А., Садовский М.В. Переход полупроводник–металл в жидких полупроводниках. *Успехи физических наук*. 1980, **132**(В.1), 47–85.
8. Мицкевич П.К., Большакова М.И. Исследование электропроводности органических полупроводников при плавлении. *Известия вузов*. 1965, (4), 151–155.
9. Берил И.И., Болога М.К. Температурная зависимость электропроводности слабопроводящих органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(3), 43–44.
10. Берил И.И., Болога М.К. Полупроводниковый характер слабопроводящих органических жидкостей. *Тезисы докладов конференции физиков*. Кишинев, 2009. С. 126.
11. Берил И.И., Болога М.К. Пропускание света жидкими органическими слабопроводящими полупроводниками. *Тезисы докладов конференции MSCMP-2010* (к 100-летию рождения Б.Р. Лазаренко). Кишинев, 2010. С. 300.
12. Берил И.И., Болога М.К., Берил С.И. К теории электропроводности диэлектрической жидкости в поле инжектирующих электродов (концентрационная зависимость). *Электронная обработка материалов*. 2008, (4), 55–59.
13. Берил И.И., Болога М.К., Берил С.И. К теории электропроводности диэлектрической жидкости в поле инжектирующих электродов (зависимость подвижности). *Электронная обработка материалов*. 2008, (5), 37–41.
14. Болога М.К., Берил И.И. *Рафинация подсолнечного масла в электрическом поле*. Кишинев: Штиинца, 2004. 216 с.
15. Болога М.К., Берил И.И., Цуляну К.И., Циуляну И.И. Термостимулированный разряд в суспензии слабопроводящей жидкости. *Электронная обработка материалов*. 1991, (6), 47–49.
16. Стильбанс Л.С. *Физика полупроводников*. М.: Советское радио, 1967. 451 с.
17. Френкель Я.И. *Собрание избранных трудов*. Изд-во АН СССР. М., 1955, т. 2. 460 с.
18. Бессонов Л.А. *Теоретические основы электротехники*. М.: Высшая школа, 1973. 750 с.

Поступила 14.03.12

Summary

In this paper a formula for the ionic conductivity of a low-conducting organic liquid, with some modification of a well-known formula of Frankel for liquids with complex molecules, is presented. The strength values of intercluster and intracluster interactions of atoms are estimated. It is shown that the intercluster interaction is much smaller than the intracluster one. The minimum size of a cluster is estimated. It is around 10^{-7} cm for sunflower oil.