И.И. Берил, М.К. Болога[*], С.И. Берил

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ В ПОЛЕ ИНЖЕКТИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОДОВ (КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ)

[*]Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md
Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, Республика Молдова

При разработке теории электропроводности слабопроводящих жидкостей* в большинстве случаев [1, 2] принимается отсутствие свободных электронов и не учитывается электронная электропроводность, что не верно, так как при исследовании задач тепло- и массообмена в сильных электрических полях практически всегда происходит интенсивная инжекция электронов в жидкость с электродов [3, 5]. В некоторых случаях [4] электронная электропроводность сравнима или превышает ионную.

В сильных электрических полях в слабопроводящих жидкостях, так же как и в твердых полупроводниках и диэлектриках, наблюдается нелинейная вольт-амперная характеристика, в которую вносят свой вклад как ионная, так и электронная составляющие.

Рассмотрим электронную электропроводность слабопроводящей жидкости в сильном электрическом поле инжектирующих электродов. Слабопроводящие жидкости во многом аналогичны твердым полупроводникам и диэлектрикам. Например, подсолнечное масло представляет собой раствор из множества жирных кислот и примесей, таких как белки, воски, стерины, находящихся при комнатной температуре в растворенном или коллоидно-растворенном состоянии, атомы молекул в нем связаны между собой ковалентной связью, электронные орбиты перекрываются и для электронов справедлива зонная теория. Решение задачи по минимизации энергии системы диполей в сильном электромагнитном поле, каковыми являются рассматриваемые жидкости, приводит к субкристаллической, то есть кластерной, модели жидкостей. Существенное отличие – текучесть жидкости, вызванная более слабой межкластерной связью, чем атомов и молекул внутри кластера. Так же как и в твердом теле электроны, атомы и молекулы совершают тепловые колебания, кинетическая энергия которых порядка 3/2kT, что при комнатных температурах порядка 0,04 эВ. Текучесть жидкости объясняется прыжковым механизмом кластеров-кристаллов, содержащих по нескольку тысяч атомов. Адиабатическое приближение в физике полупроводников при решении уравнения Шредингера для системы частиц делается на основе того, что скорость движения ядер при колебаниях на 2 порядка меньше, чем скорость движения электронов, то есть ядра «вморожены» и переменные в уравнении Шредингера разделяются. Аналогично адиабатическому приближению оценка показывает, что время перемещения кластера в прыжке из одного положения равновесия в другое составляет порядка $3{\cdot}10^{-12}$ с, а у валентного электрона период колебаний или вращения по орбите порядка 10^{-16}–10^{-18} с, поэтому во время прыжка кластер как бы «вморожен», электрон пробегает все состояния множество раз при практически неизменном положении кластера. Кроме того, рассматриваемые жидкости обладают трансляционной симметрией, как и полупроводники, ввиду изотропности жидкости по электрофизическим характеристикам. Ранее [5] при исследовании кинетики электризации слабопроводящей жидкости методом термостимулированного разряда показано, что термоионизация глубоких примесных центров слабопроводящей жидкости происходит при строгих температурах, что свидетельствует о закономерно периодическом расположении примесных центров, не дающем разброса в частотах поглощения и излучения примесей.

Аналогично для слабопроводящих жидкостей применимы одноэлектронное приближение, метод эффективной массы, и таким образом многочастичная задача сводится к одночастичной – движению свободного электрона с эффективной массой в сильном электрическом поле, рас-

* Слабопроводящая жидкость – это жидкость, у которой энергия активации такая же, как у диэлектрических жидкостей, но тангенс диэлектрических потерь велик.

смотренном в [6].

Нелинейность вольт-амперной характеристики слабопроводящей жидкости, в частности ее электронной составляющей, можно объяснить зависимостью концентрации и подвижности электронов зоны проводимости от напряженности электрического поля. Электронная электропроводность запишется:

$$\sigma = en(\mathcal{E})\mu(\mathcal{E}), \tag{1}$$

где e, n, μ - заряд, концентрация и подвижность электронов; $n(\mathcal{E})$ пропорциональна начальному числу примесных центров и числу переходов в единицу времени из примесной зоны в зону проводимости. Подвижность $\mu(\mathcal{E})$ зависит также от вероятности перехода между состояниями электронов в зоне проводимости, т.е. в обоих случаях необходимо вычислить матричные элементы

для $n(\mathcal{E})$:

$$M_1 = \iiint \Psi_n(r)\widehat{V}\Psi_k(\xi)r^2 dr \sin(v)dvd\varphi\ ; \tag{2}$$

для $\mu(\mathcal{E})$:

$$M_2 = \iiint \Psi_n(\xi)\widehat{V}\Psi_k(\xi)r^2 dr \sin(v)dvd\varphi\ . \tag{3}$$

В данной работе вычислим концентрацию свободных электронов $n(\mathcal{E})$. Для глубокого примесного центра волновая функция берется в виде [6]

$$\Psi(r) = \frac{A\sqrt{\chi}}{r}e^{-\chi r}\ . \tag{4}$$

Для электронов в зоне проводимости волновая функция

$$\Psi(\xi) = A\Phi(-\xi), \tag{5}$$

где $A = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi}},\quad \chi = \dfrac{\sqrt{2m\Delta E}}{\hbar},\quad \widehat{V} = -e\mathcal{E}x,\quad A' = \dfrac{(2m^*)^{1/3}}{T^{1/2}(e\varepsilon)^{1/6}\hbar^{2/3}},\quad \xi = \left(x + \dfrac{E}{e\mathcal{E}}\right)\left(\dfrac{2m^*\mathcal{E}}{\hbar^2}\right)^{1/3},$

m^* – эффективная масса электрона, $\hbar$ – постоянная Планка, ΔE – энергия активации примесного центра,

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \cos\left(\frac{u^3}{3} + u\xi\right)du.$$

В [7] приводятся результаты интегралов от произведения и квадрата функции Эйри в виде функции Эйри и производных от этой функции. Поскольку полученные результаты необходимо усреднять по распределениям энергии электронов, то вычисления значительно усложняются. Предпочтительнее пренебречь менее 1% точности и получить результаты по матричным элементам в виде элементарных функции.

После взятия интеграла по φ в (2) получим

$$M_1 = -2AA'e\mathcal{E}\sqrt{\frac{\chi}{u}}\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\pi e^{-\chi r}\sin(v)\left[\cos\frac{u^3}{3} + \sin(uba)\pi J_1(\alpha) + \sin\frac{u^3}{3}\pi J_1(\alpha)\cos(uba) - \right]du r^2 dr \sin(v)dv,$$

где $b = \left(\dfrac{2me\mathcal{E}}{\hbar^2}\right)^{1/3},\quad a = \dfrac{E}{e\mathcal{E}},\quad z = ubz,\quad \alpha = ubz\sin(\nu),$ $J_1(\alpha)$ – функция Бесселя.

После вычисления интеграла по ν получим

$$M_1 = \frac{4AA'e\mathcal{E}\sqrt{\pi\chi}}{b}\int_0^\infty\int_0^\infty e^{\chi^2}\left(J_4 - J_5\right)durdr,$$

где $J_4 = \int_0^\infty \frac{1}{u}\sin\left(\frac{u^3}{3}+uab\right)du = \frac{1}{3}\sum_{k=0}^\infty \frac{(-1)^k (ab)^{k+1}}{(k+1)!}\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{k+1}{3}}\Gamma\left(\frac{k+1}{3}\right)\cos(-2k+1)\frac{\pi}{6};$

$$J_5 = \frac{1}{6br}\sum_{k=0}^\infty \frac{(-1)^k}{(k+2)!}\left(\frac{1}{3}\right)^{\frac{k+1}{3}}\Gamma\left(\frac{k+1}{3}\right)\cos(-2k+1)\frac{\pi}{6}\left[(ab+br)^{k+r}-(ab-br)^{k+r}\right].$$

После взятия интегралов по u и r получим

$$M_1 = \frac{a^{k+2}}{\chi} - \sum_{i=1}^{k+2}\frac{(-1)^i (k+2)(k+1)\ldots(k+3-i)}{(-1)^{i+3}\chi^{i+1}}a^{k+2-i}.$$

Так как a^{k+2}/χ быстро убывающая функция, то с прогрешностью менее 1% можно учитывать только члены с $k = 0$ и $i = 1$; 2:

$$M_1 = \frac{4AA'}{\chi^{3/2}}\left(a^2 + \frac{1}{3\chi^2}\right). \tag{6}$$

Вероятность перехода

$$W = \frac{2\pi}{\hbar}|M_1|^2\,\delta\left(E_{\text{к}} - E_{\text{н}} - \Delta E\right).$$

После вычислений получим вероятность электрической ионизации примесного центра:

$$W_{\text{э.и}} = \frac{16(e\mathcal{E})^{7/3}}{\hbar^{2/3}m^{1/6}\Delta E^{3/2}}\left[\frac{\Delta E^2}{(e\mathcal{E})^2} + \frac{\hbar^2}{6m\Delta E}\right]. \tag{7}$$

Первый член слабо зависит от электрического поля, второй член дает чуть большую, чем квадратичную зависимость от напряженности поля, поэтому

$$W_{\text{э.и}} \approx \frac{8\hbar^{4/3}(e\mathcal{E})^{7/3}}{3m^{7/6}\Delta E^{5/2}}. \tag{8}$$

Подстановка численных данных при $\mathcal{E} = 3\cdot10^5$ В/м, $\Delta E = 0{,}6$ эВ дает для $W_{\text{Э.И.}} = 0{,}5\cdot10^{-15}$ с$^{-1}$, что соответствует проведенной оценке.

Используя полученные выражения для вероятности ионизации глубокого примесного центра в сильном электрическом поле, составим уравнение баланса для трех процессов: захвата примесными центрами инжектированных электронов, термической ионизации примесных центров и электроионизации примесных центров в зону проводимости:

$$R_{\text{З}} = G_{\text{Т.И}} + G_{\text{Э.И}}, \tag{9}$$

где $R_{\text{З}}$, $G_{\text{Т.И}}$, $G_{\text{Э.И}}$ – скорость захвата инжектированных электронов, термической и электрической ионизации соответственно.

Скорость захвата инжектированных электронов примесными центрами определим как [8]

$$R_{\text{З}} = N \langle VG\rangle (N_{\text{П.Ц}} - N_{\text{З.П.Ц}}), \tag{10}$$

где N – концентрация свободных электронов, V – абсолютная величина скорости свободных электронов, $G = G(V)$ – сечение захвата электрона примесным центром, $\langle VG\rangle$ – усредненное по скоростям свободных электронов значение VG, $N_{\text{п.ц}}$ – концентрация примесных центров, $N_{\text{з.п.ц}}$ – концентрация заряженных примесных центров.

Скорость термической ионизации примесных центров

$$G_{\text{т.и}} = N_{\text{з.п.ц}} \sum_{\kappa} W^{\kappa}_{\text{т.и}} = N_{\text{з.п.ц}} W_{\text{т.и}} \cdot N_C, \tag{11}$$

где N_{C} – число состояний свободных электронов, $\sum\limits_{\kappa}$ – суммирование по конечным состояниям.

Скорость электрической ионизации примесных центров

$$G_{\text{э.и}} = N_{\text{з.п.ц}} \sum_{\kappa} W^{\kappa}_{\text{э.и}} = N_{\text{з.п.ц}} W_{\text{э.и}} \cdot N_C\,. \tag{12}$$

Вероятность термической ионизации примесных центров после суммирования по конечным состояниям свободных электронов

$$W_{\text{т.и}} = N_C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right). \tag{13}$$

Для скорости захвата инжектированных электронов в (9) необходимо вычислить $<VG>$, определить поперечник захвата и произведение VG усреднить по распределению числа электронов по скоростям.

Определение поперечника захвата по классической формуле

$$G(\Theta) = \frac{e_i^r e^r}{4m^2 v^4}\left[Z - F(\Theta)\right]^2 \cos es\left(\frac{4\Theta}{2}\right)$$

(дает сложное выражение, поэтому примем $G_{\text{Т.И}} >> G_{\text{Э.И}}$), что выполняется для полей меньших или равных 10^6 В/м, где Z – число электронов в атоме, a – радиус рассеивающего центра, e_i e – заряды рассеивающего центра и электрона, k – волновой вектор.

Тогда из равенства

$$N_{\text{з.п.ц}} = \frac{N_{\text{п.ц}}}{1 + \dfrac{W_{\text{т.и}}}{<VG>}\dfrac{N_C}{N}}. \tag{14}$$

В тепловом равновесии

$$N = N_0, \quad N_{\text{з.п.ц}} = N^0_{\text{з.п.ц}}, \quad N^0_{\text{з.п.ц}} = \frac{N_{\text{п.ц}}}{1 + N/N_{0\partial}}. \tag{15}$$

Сравнивая (14) и (15), получаем:

$$\frac{W_{\text{т.и}}}{<VG>} = \frac{N}{N_C} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \tag{16}$$

Отсюда

$$<VG> = W_{\text{т.и}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \tag{17}$$

Из уравнения баланса (8) найдем концентрацию свободных электронов:

$$N = \frac{N_{\text{п.ц}} N_C}{N_{\text{п.ц}} - N_{\text{з.п.ц}}}\left[\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) + \frac{8\hbar^{4/3}(e\mathcal{E})^{7/3}}{3m^{7/6}\Delta E^{5/2}}\right]. \tag{18}$$

При ΔE = 0,6 эВ, $\mathcal{E} = 3\cdot10^5$ В/м, T = 293К найдем, что вклад второго члена в квадратных скобках значительно меньше, чем вклад первого члена, то есть электрическое поле слабее влияет на распределение числа свободных электронов по энергиям и N зависит от температуры.

Учитывая, что концентрация свободных электронов и числа примесей мала, состояния по энергиям свободных электронов не вырождены, функция распределения $f_0(\varepsilon) << 1$ имеет вид распределения Максвелла-Больцмана.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Остроумов Г.А.* Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
2. *Стишков Ю.К.* Электрогидродинамическая модель проводимости изомерующих жидкостей. Автореф. канд. дисс. Л., 1971.
3. *Болога М.К., Берил И.И.* Рафинация подсолнечного масла в электрическом поле. Кишинев, 2004.
4. *Болога М.К., Берил И.И., Цуляну К.И., Циуляну И.И.* Термостимулированный разряд в суспензии слабопроводящей жидкости // Электронная обработка материалов. 1991. № 6. С. 47–50.
5. *Болога М.К., Берил И.И., Циуляну К.И., Циуляну И.И.* Кинетика зарядки суспензии воски – подсолнечное масло в поле инжектирующих электродов // Электронная обработка материалов. 1991. № 5. С. 57–59.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц.* Квантовая механика. М., 1989.
7. *Aspnes D.E.* Electric-field effects on optical absorbtion near thresholds in solids // Phys.Rev. 147, 2.
8. *Ламперт М., Марк Т.* Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973.

Поступила 06.02.08

Summary

Calculation of free electron concentration in the weakly conducting liquid at injection of electrons from high voltage needle electrodes on the surface of liquid is given. Methods of solid state physics have been substantiated and used. Concentration of free electron does not depend on electric field intensity up to pre-breakdown voltages.