

Поверхностные электроны: теория и ЭГД приложение

А. И. Жакин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, 305040, Россия,
e-mail: zhakin@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2022

После доработки 10.10.2022

Принята к публикации 17.10.2022

Излагается теория поверхностных электронных состояний, индуцированных высоковольтным полем, и рассматриваются приложения теории поверхностных электронов (ПЭ) к электрогидродинамическим течениям. Исследования проводятся в рамках одноэлектронной квантово-механической модели. Показано, что ПЭ инициируют инжекцию отрицательных зарядов с катода в жидкий диэлектрик, содержащий электроноакцепторную примесь, например, молекулярный йод. Сравнение теории и экспериментальных данных дало удовлетворительный результат.

Ключевые слова: ион, диэлектрическая проницаемость, сольватация, сила изображения, полупроводник, оксид, подвижность, квантовая механика, энергия Ферми, работа выхода, химическая кинетика, инжекция зарядов

УДК 537.84: 538.3:538.4

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.6.61>

ВВЕДЕНИЕ

Как показывают эксперименты [1–9], в растворах жидких диэлектриков (ЖД) с электроноакцепторной примесью происходит инжекция зарядов с поверхностей электродов, причем катодная инжекция проходит интенсивнее анодной [3–10]. В результате формируются не только специфические электрогидродинамические (ЭГД) структуры, но и наблюдаются нелинейные вольт-амперные характеристики (ВАХ), близкие к квадратичным зависимостям [2, 10]. Было сделано предположение, что в достаточно сильных электрических полях имеет место повышенная ионизация на катоде, обусловленная интенсивным захватом слабо связанных поверхностных электронов (ПЭ) электроно-акцепторными молекулами, например, молекулами йода, растворенными в трансформаторном масле (раствор ТМ+I) [9]. Следует отметить, что концепция ПЭ в настоящее время широко используется в исследованиях заряженных поверхностей жидкого гелия [11], инверсионных слоев в МДП (металл–диэлектрик–полупроводник) гетероструктурах [12, 13] и т.д. Теория процесса катодной ионизации в приложении к ЭГД в краткой форме дана в работе [9]. При этом, в отличие от подхода [9], рассматривается более реалистическая модель поверхности электрода – металлизированная оксидная пленка и учитывается ее шероховатость. Кроме того, решается вопрос о формировании плотности инжектируемых зарядов на эффективной гладкой поверхности электрода, что важно с точки зрения постановки граничных условий для зарядов при численном моделировании ЭГД течений. Анализ формирования ПЭ проводится на основе одноэлектронной

квантовой модели. Для определения коэффициента инжекции используются экспериментальные данные на примере раствора ТМ+I.

2. МОДЕЛЬ РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

Предварительно необходимо отметить следующее. Обычно в экспериментах используется технический металл, содержащий примеси и имеющий микрокристаллическую текстуру. Кроме того, поверхность даже тщательно отполированного металла имеет шероховатости микронного размера и поверхностные дефекты [8, 9]. На поверхностях металлов из-за их высокой химической активности довольно быстро образуются оксидные пленки, которые определяются стойкостью к их дальнейшему окислению. Так, на поверхности золота образуется столь плотная оксидная пленка, что уже при микронной толщине процесс окисления прекращается. Никель и титан также обладают чрезвычайно плотными оксидными пленками, поэтому их относят к нержавеющей металлам. У железа и стали оксидные пленки рыхлые, они быстро ржавеют в водной среде, образуя гидроксиды железа. Оксидная пленка является полупроводником, который в сильных полях металлизирован. Металлизация происходит на границах кристаллитов, где формируются ловушки электронов с концентрациями от 10^{18} см⁻³ (при размерах 10 нм) до 10^{21} см⁻³ [14, с. 249]. Еще сложнее дело обстоит в случае полупроводниковых электродов. В качестве примеров приведем схему распределения электронов в оксидной пленке SiO₂ на поверхности кристалла кремния (рис. 1, [15]), а кристаллы Si, Ge металлизуются при сравни-

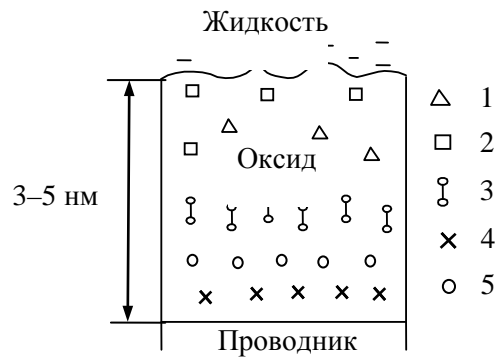


Рис. 1. Структура гетероперехода проводник-оксид: 1, 2 – электронные и дырочные ловушки соответственно; 3 – медленные; 4 – быстрые; 5 – рекомбинационные электронные состояния.

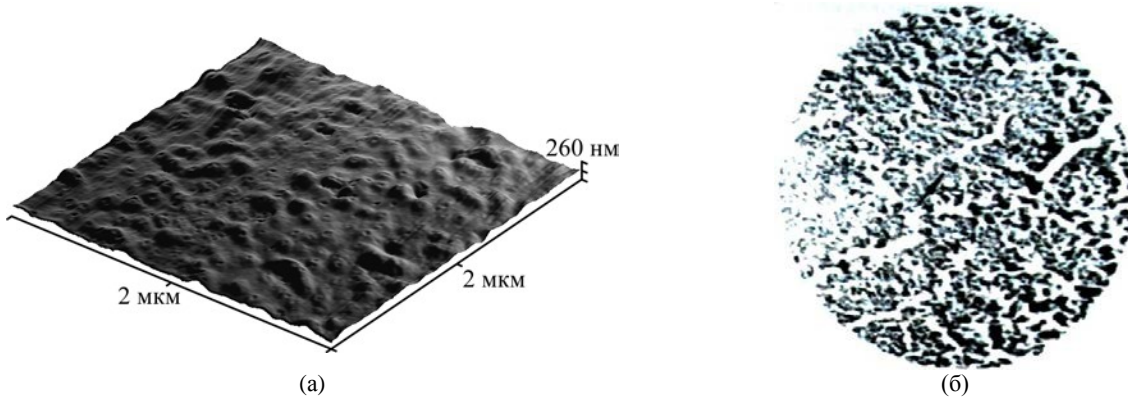


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности меди, отполированной с качеством 20 нм [8, 16] (а); центры эмиссии оксидного катода (отмечены черными точками) [17] (б).

тельно малой концентрации атомов мышьяка 10^{17} см^{-3} [16].

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. Это достаточно глубоко разработанная тема в связи с широкими физическими приложениями в полупроводниковых устройствах (см., например, обстоятельный обзор в справочнике [14]). Исходя из структуры оксидного слоя, представленной на рис. 1, 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 с формированием ПЭ в ЖД. Эта схема осложняется при наличии на поверхности микрон неоднородностей [17–20], которые легко наблюдаются даже на тщательно отполированной поверхности металла [8, 17], оксидных катодов [18] (рис. 2). Роль неоднородностей на поверхностях особенно ярко проявляется в сильных электрических полях, когда микроострия не только усиливают холодную эмиссию

электронов, но за счет джоулева нагрева плавятся и хаотически появляются вновь [19, 20].

Как отмечено в [15], даже в описанных сложных процессах для определения концентрации электронов и напряженности электрического поля можно использовать модель свободных электронов, в которую вводятся электронная плотность n_e , длина свободного пробега электрона l_e , концентрация положительно заряженных ионных остовов n_+ , энергия E_F и распределение Ферми по энергетическим состояниям, работа выхода χ и энергия взаимодействия с ионным остовом U_m . Квантовые свойства используются в процессах динамики электронов, например, в случае холодной эмиссии электронов с катода или формирования ПЭ.

В дальнейшем будем считать, что донорно-акцепторных примесей в оксиде не содержится, а генерация электронов в оксиде происходит только на границах кристаллитов. В этом случае формирование объемного заряда в оксидном слое осуществляется только электронами, а металлический электрод является резервуаром электронов и имеет отрицательный потенциал. Процесс перехода электронов через границу оксид-жидкость можно разложить на нескольких этапов.

Первый этап заключается в вычислении распределения электронов в приповерхностной

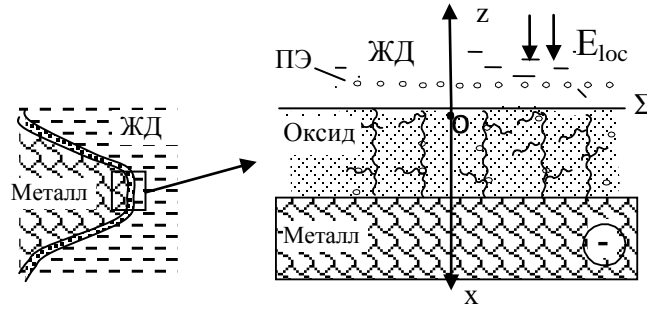


Рис. 3. Схема расчета. Обозначения: О – электрон; ПЭ – поверхностные электроны; E_{loc} – локальная напряженность поля на микрошероховатости.

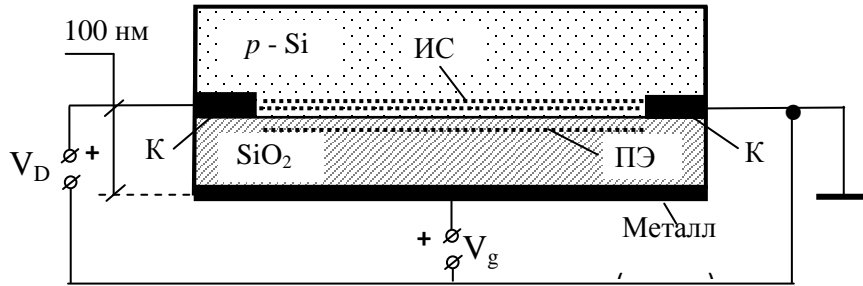


Рис. 4. Структура МДП [12]: V_D – тянущее напряжение; V_g – потенциал затвора относительно p -Si, создающий ИС и ПЭ; К – омические контакты для измерения проводимости ИС.

области внутри оксидной пленки. Схема расчета представлена на рис. 3, на котором схематично изображен микробугорок с оксидной пленкой (слева) и увеличенный участок кончика (справа). Как было отмечено выше, слой оксида представляет собой металлизированный диэлектрик, концентрация электронов в котором в отсутствие локального поля ($E_{loc} = 0$) равна n_0 . При этом границы кристаллитов, на которых генерируются электроны, приобретают положительный заряд, и их концентрация при $E_{loc} = 0$ в силу условия электронейтральности также равна n_0 . Под действием $E_{loc} \neq 0$ концентрация n_e по мере приближения к поверхности раздела оксид–ЖД увеличивается. Задача заключается в вычислении $n_e(x)$ в оксидной пленке, где x – координата, направленная к металлу, которая начинается на границе оксид–ЖД (рис. 3).

Здесь уместно провести сравнение с формированием инверсионного слоя (ИС) в полевом транзисторе типа МДП (рис. 4). Из рисунка видно, что в кремниевом полупроводнике с дырочной проводимостью (p -Si) за счет приложенного внешнего поля на границе (p -Si)–оксид (SiO_2) со стороны полупроводника накапливаются электроны, которые образуют ИС. Так как p -Si в целом нейтральный, то в области полупроводника, граничащей с ИС, формируется положительно заряженный слой, в котором концентрируются дырки. Происходит так называемая инверсия знака заряда в ИС по сравнению с зарядом в полупроводнике. При приложении напряжения V_D к омическим контактам электроны ИС формируют ток, который управ-

ляется потенциалом затвора V_g . Как отмечено в [11], граница (p -Si)–(SiO_2), как правило, шероховатая и к ней применима схема на рис. 3. Поэтому на кончиках микровыступов должны развиваться ПЭ. С точки зрения теории полевых транзисторов это нежелательное явление, так как микрошероховатость снижает подвижность дрейфа электронов в ИС, то есть увеличивает его сопротивление. Таким образом, ИС в транзисторах МДП играет ту же роль, что и заряженный слой в металлизированном оксиде металлического электрода, граничащем с ЖД. В этом случае ПЭ могут играть важную роль в формировании ионной проводимости ЖД.

Второй этап заключается в расчете квантовых состояний ПЭ. Следующие два раздела статьи раскрывают содержание указанных этапов.

3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В ОКСИДНОЙ ПЛЕНКЕ

На основании модели свободных электронов концентрация $n_e(x)$ в оксидной пленке и потенциал электрического поля ϕ определяются уравнениями электростатики и миграции электронов с учетом процессов ионизации нейтралов и рекомбинации:

$$\varepsilon_n \varepsilon_0 \frac{dE}{dx} = e(n_e - n_+),$$

$$-D \frac{d^2 n_e}{dx^2} - \frac{d}{dx}(bn_e E) = k_i n_A - \alpha_e n_+ n_e,$$

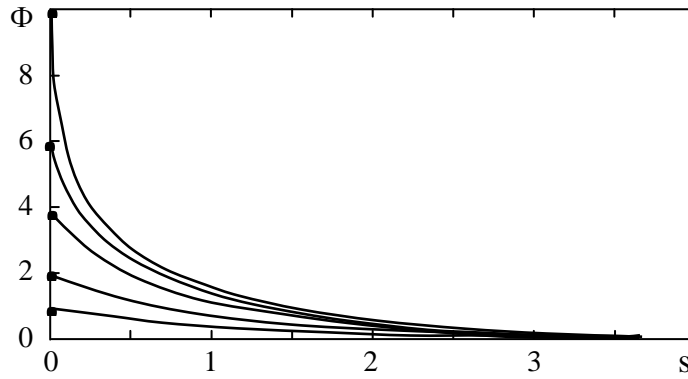


Рис. 5. Графики функции $\Phi(s)$ при $\Phi_0 = 1, 2, 4, 6, 10$ (отмечены точками на оси Φ_0).

Таблица. Графики функции $\Phi(s)$ при различных Φ_0

Φ_0	1	2	4	5	6	7	8	9	10	15
ξ	4,46	4,28	3,72	3,32	2,87	2,39	1,90	1,44	1,03	0,11
B	1,64	4,09	13,86	23,54	39,33	65,24	107,85	178,06	293,78	3699
e^{Φ_0}	2,72	7,39	54,5	148	403	1097	2981	$8,1 \times 10^3$	$2,2 \times 10^4$	$3,2 \times 10^6$

$$E = -\frac{d\phi}{dx}, \quad (1)$$

где D , b связаны соотношением $D = b\phi_0$, $\phi_0 = k_B T / e$ – специфический потенциал; ϕ – потенциал электрического поля, $\epsilon_n(\epsilon_0)$ – диэлектрическая проницаемость оксидной пленки (вакуума); n_A – концентрация атомов на границах кристаллитов, способных к ионизации; n_+ – постоянная концентрация ионных остовов.

Энергия связи электрона в поляроне имеет порядок 0,01 эВ [21, с. 228], что более чем в 2 раза меньше энергии тепловых флуктуаций 0,026 эВ при $T = 300$ °К. Поэтому в приближении металлизированного оксида можно принять $n_A = 0$, $\alpha_e = 0$. С физической точки зрения это означает, что в сильном поле электроны движутся вдоль границ кристаллитов (см. схематическое изображение границ на рис. 3), ориентированных поперек слоя оксида, не захватываясь положительными ионами. В равновесии из второго уравнения с учетом $n_+ = n_0$ получаем:

$$n_e(\Phi) = n_0 \exp(\Phi), \quad \Phi = \phi / \phi_0, \quad (2)$$

где Φ – безразмерный потенциал.

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

$$d\Phi / ds = -\sqrt{\exp(\Phi) - \Phi - 1}, \quad s = x / r_D, \\ r_D = \sqrt{\epsilon_n \epsilon_0 \phi_0 / (2en_0)} \quad \text{при } s = 0: \Phi = \Phi_0, \quad (3)$$

где r_D – радиус Дебая.

Так как на расстоянии $x \gg r_D$ поле исчезает, то $\Phi \rightarrow 0$ при $s \rightarrow \infty$. Это условие выполняется

автоматически в силу структуры дифференциального уравнения (3). При этом необходимо, чтобы размер области повышенной концентрации $n_e(x)$ в узком слое вблизи поверхности раздела оксид–ЖД был значительно меньше поперечного размера оксидной пленки, что выполняется только в сильных полях (см. оценки ниже). Значение потенциала Φ_0 на поверхности раздела оксид – ЖД выражается через напряженность локального поля на шероховатости E_{loc} , которое в свою очередь выражается через среднее значение поля на электроде E_S как $E_{loc} = \beta E_S$, где β – коэффициент усиления поля на кончике микробугорка, имеющий порядок $\beta \cong 10^2 - 10^3$ [19, 20] (по этой причине микробугорки естественно назвать микроостриями). Эту связь можно найти, используя граничные условия электростатики:

$$q_{sm} + q_{se} = \epsilon \epsilon_0 E_{loc}, \quad q_{sm} = en_0 r_D \int_0^{\xi} (\exp \Phi(s) - 1) ds, \\ \xi = \frac{x_e}{r_D}, \quad (4)$$

где $q_{me}(q_{se})$ – поверхностный заряд в оксиде (в ЖД, создаваемый ПЭ); x_e – толщина слоя зарядов в оксиде, имеющая порядок несколько калибров r_D .

Так как поверхностные заряды q_{sm} , q_{se} суть функции Φ_0 , то (4) определяет функцию $\Phi_0(E_{loc})$. В частности, при $q_{sm} \gg q_{se}$ (оценки см. ниже) для $\Phi_0(E_{loc})$ получаем следующее уравнение:

$$B = \int_0^{\xi} (\exp \Phi(s) - 1) ds, \quad B = \frac{E_{loc}}{E_*}, \quad E_* = \frac{en_0 r_D}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (5)$$

Уравнение (5) решалось численно, графики функции $\Phi(s)$ при различных Φ_0 представлены на рис. 5, параметры ξ , B как функции Φ_0 даны в таблице. Отметим, что интеграл в (5) является

площадью, ограниченной осью s и кривой графика $\Phi(s)$. Параметр ξ выбирался так, чтобы значение площади B было в 100 раз больше оставшейся части площади $\xi \leq s < \infty$. Из рис. 5 и таблицы видно, что значения $1 \leq B \leq 14$ определяют область слабых полей, при этом ширина слоя концентрации электронов $x_e = \xi r_D$ составляет примерно 4 калибра r_D ($\xi \sim 4$).

Значения $20 \leq B \leq 294$ можно отнести к области сильных полей, так как x_e быстро уменьшается, так что при $B = 294$ имеем $x_e \sim r_D$, а при $B = 3700$ x_e составляет доли r_D . Эти закономерности выполняются в случае, когда внешнее поле индуцируется электронами внутри оксида, то есть при $q_{se} \ll q_{sm}$. Поэтому необходимо оценить значение q_{se} , то есть рассмотреть проблему поверхностных состояний.

4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Методика расчета квантовых состояний ПЭ при безбарьерном переходе электронов из металлизированной пленки в ЖД изложена в [9]. Отличие данного исследования заключается в другой модели оксидного слоя и другом потенциале сил изображения. Кроме того, здесь дается более прозрачная физическая трактовка формирования ПЭ. В частности, наличие сильного внешнего электрического поля увеличивает кинетическую энергию электронов в оксиде, которые по терминологии физики полупроводников [14–16] называются «горячими». В результате значение энергии горячих электронов сравнивается с энергией связи ПЭ с металлизированным оксидом, что и обуславливает безбарьерный переход.

В одноэлектронном приближении волновую функцию электрона ψ_n вблизи поверхности оксида Σ примем в виде суперпозиции падающей и отраженной бегущих волн:

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

$$\phi = -(i/\hbar)(Et - p_1 \times r_1)(z < 0). \quad (6)$$

Здесь множитель $\sin(k_z x)$ отражает осцилляции плотности электронов вблизи поверхности [9, 15], E – полная энергия, $p_1(r_1)$ – продольный (вдоль поверхности) импульс и радиус-вектор электрона, $n_e(E_s)$ – концентрация электронов в оксиде на Σ , имеющих энергию E_s .

В уравнении (6) электрон имеет поперечный импульс $p_z = \hbar k_z$, за счет которого совершается безбарьерный переход в ЖД. В ЖД на него начинает действовать сила изображения, потенциал которой выражается как:

$$U_i(z) = \alpha / z, \quad \alpha = e^2 / (16\pi\epsilon\epsilon_0). \quad (7)$$

Введение продольного импульса p_1 в (6) предполагает, что поверхность микробугорка Σ имеет макроскопический размер и ее можно аппроксимировать плоской поверхностью. Это приближение не учитывает краевые эффекты, которые важно учитывать на длинах порядка величины свободного пробега электрона [16, 21].

На электрон вблизи Σ действуют дисперсионные силы (ДС) со стороны атомов оксида, однако при $z \gg r_d$, где r_d – радиус действия ДС, потенциал (7) будет преобладающим. Действие потенциала (7) приводит к квантованию энергетических состояний электрона в ЖД, то есть к формированию ПЭ. Одноэлектронное приближение в квантовых расчетах предполагает, что концентрация ПЭ столь мала, что энергия электрон-электронного взаимодействия значительно меньше энергии тепловых флуктуаций [15]:

$$e^2 / (4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ee}) \ll k_B T, \quad r_{ee} = n_{se}^{-1/3}, \quad (8)$$

где r_{ee} – среднее расстояние между ПЭ.

Волновая функция ПЭ определяется уравнением Шредингера:

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

где Δ – оператор Лапласа; m_e^* – эффективная масса электрона.

Так как при безбарьерном переходе энергия электрона не изменяется, то ψ_s будет иметь вид:

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

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

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

$$E_s = E - \frac{p_1^2}{2m_e^*}, \quad (11)$$

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

Отметим, что в представлениях волновых функций (6), (10) считается, что энергия электронов вдали от Σ (на бесконечности) равна нулю, то есть при $z \rightarrow \infty$: $E_s \rightarrow 0$. Здесь следует отметить, что в электронной теории твердого тела принимаются два представления отсчета энергии электрона. В первом случае за нулевой отсчет принимается дно зоны проводимости (рис. 6а), во втором – нулевой отсчет от бесконечности $z \rightarrow \infty$ (рис. 6б).

Решение спектральной задачи (11) известно [11, 22]. Следуя [22], приведем выражения для дискретных состояний $f_j(z)$, E_{sj} :

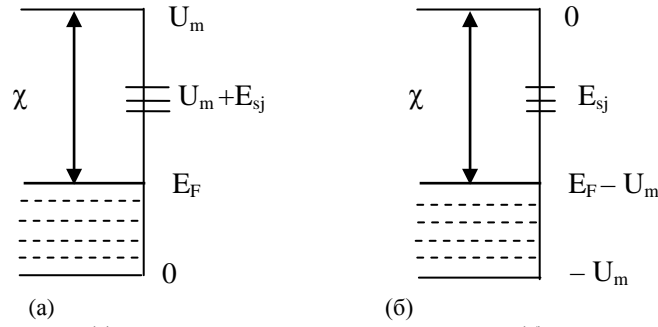


Рис. 6. Энергетические диаграммы: (а) – отсчет от дна зоны проводимости; (б) – отсчет от бесконечности. Обозначения: E_F – энергия Ферми; χ – работа выхода; U_m – полная энергия взаимодействия электрона с атомами и ионами оксида.

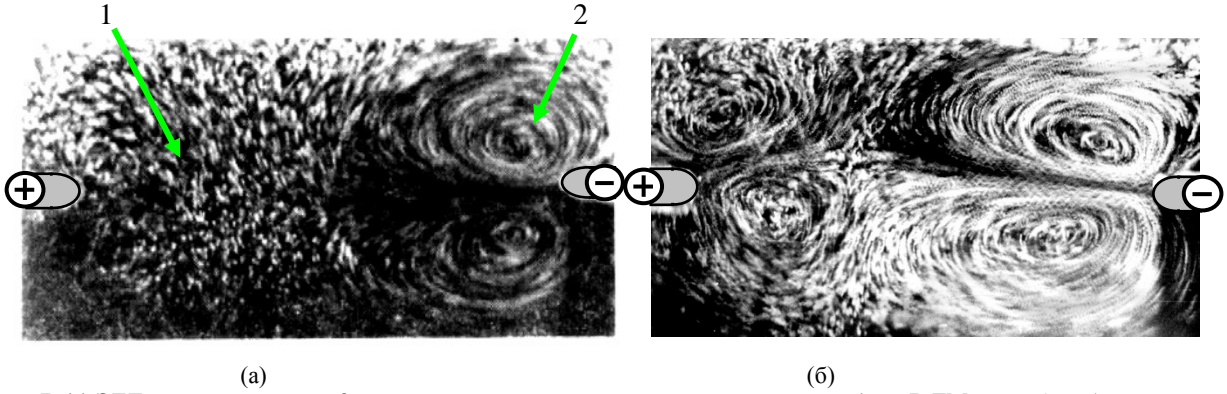


Рис. 7. (а) ЭГД течение в системе 2-х параллельных медных проволок диаметром 1 мм в ТМ+I [6]: 1 – область омической; 2 – инъекционной проводимости. Пунктирная линия обозначает границу между областями; (б) то же в смеси бромбензола с ТМ [7].

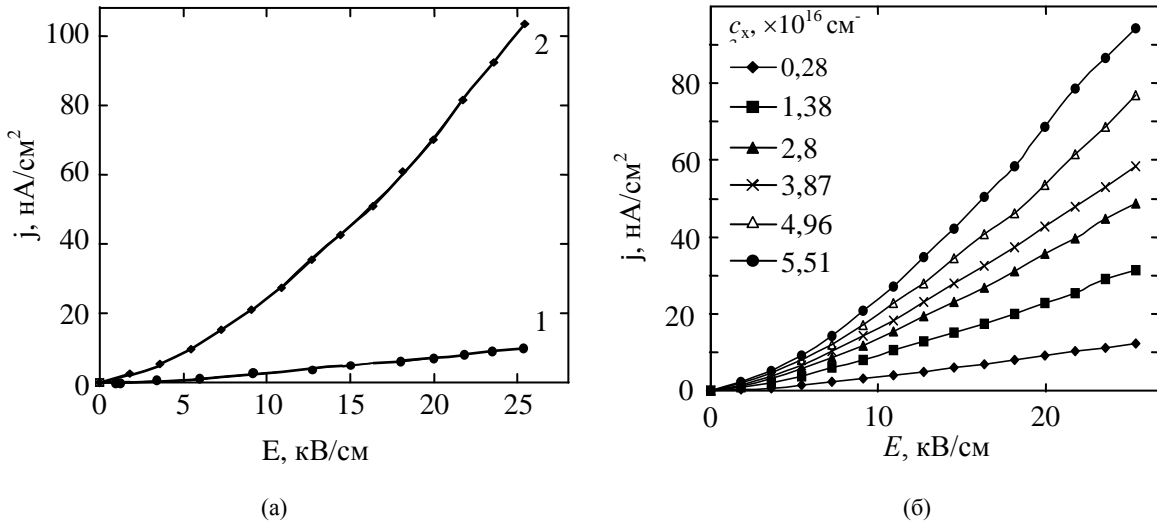


Рис. 8. (а) 1 – ВАХ сушеного 2 суток чистого ТМ; 2 – ВАХ для ТМ+I при концентрации йода $c_x = 5,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$; (б) ВАХ ТМ+I при различных c_x .

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

$$E_{sj} = -\frac{E_0}{4\varepsilon^2 j^2}, \quad (12)$$

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

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

Заметим, что это граничное условие относится к ансамблю невзаимодействующих электронов как в металлизированном оксиде, так

и ПЭ. Функция $L_j^1(\xi_j)$ и остальные параметры выражаются как:

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

$$a = \frac{\hbar^2}{\alpha m_e} = a_0 4\varepsilon. \quad (14)$$

Здесь константа C_j выбирается так, чтобы $L_j^1(0) = 1$. Выражения для энергии E_0 и длины a_0 такие же, как для атома водорода [22], с тем отличием, что вместо массы электрона в вакууме m_e принята эффективная масса m_e^* , которая

формируется за счет процесса сольватации зарядов в ЖД [23]. В вакууме $E_0 = 13,5$ эВ, $a_0 = 0,053$ нм. Используя (13), получаем $A_j = k_{z_j} \sqrt{n_e(E_{s_j})}$. Плотность $n_e(E_{s_j})$ определяется умножением $n_e(\Phi_0)$ в (2) на функцию распределения Ферми, которую при $E - E_F \geq 2k_B T$ [21] можно записать в виде $f_F = \exp[(E_F - E)\beta_T]$, $\beta_T = 1/(k_B T)$. Поэтому для энергетических состояний E_{s_j} с учетом диаграммы на рис. 6а будем иметь:

$$n_e(E_{s_j}) = n_{e0} \exp\left[(-\chi + |E_{s_j}|)\beta_T\right],$$

$$\chi = U_m - E_F, \quad n_{e0} = n_0 e^{\Phi_0}, \quad (15)$$

где χ – работа выхода электрона из оксида.

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

$$n_{e\delta} = \sum_{j=1}^{j_*} \int_0^{\infty} f_j^2 dz = en_0 a^3 e^{\Phi_0} G, \quad (16)$$

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

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

где номер уровня j_* определяется условием того, что энергия связи $|E_{s_j}|$ соответствующего слоя ПЭ становится меньше энергии тепловых флуктуаций $k_B T$, которая при $T = 300$ К составляет 0,025 эВ, $n_{e\delta}$ – поверхностная частичная плотность ПЭ на кончике микроострия.

Для вычисления эффективной плотности ПЭ n_{se} на гладкой поверхности S проведем следующие рассуждения. Обозначим среднюю площадь поверхности микробугорков Ω_δ , а их число на поверхности S равно N_δ , тогда суммарная площадь микробугорков на S будет $S_\delta = \Omega_\delta N_\delta$. Число ПЭ на S равно $n_{e\delta} \Omega_\delta N_\delta$, а их поверхностная плотность на S :

$$n_{se} = n_{e\delta} \Omega_\delta n_\delta, \quad n_\delta = N_\delta / S, \quad (17)$$

где n_δ – поверхностная плотность микробугорков на S .

Если исходить из числа микробугорков на рис. 2а, то $n_\delta \sim 2,5 \times 10^9$ см⁻², средние расстояние между ними $1/\sqrt{n_\delta} = 20$ мкм, размер имеет порядок нескольких микрометров. Отметим, что спиновые состояния и принцип Паули учтены в определении концентрации электронов n_0 в оксиде, поэтому произведение $n_{e\delta} \Omega_\delta \equiv N_{\delta e}$ определяет число ансамбля ПЭ, находящихся в квантовых состояниях $j = 1, 2, \dots, j_*$ на кончике

микробугорков. Значение j_* с учетом $k_B T \cong 0,025$ эВ следует из (12):

$$j_* \cong \left[\sqrt{40E_0 / (2\varepsilon)} \right], \quad (18)$$

где квадратные скобки обозначают целую часть, E_0 измеряется в электронвольтах.

Теперь рассмотрим вопрос о средних расстояниях слоев ПЭ. В этом случае нормировка волновой функции f_j определяется состоянием одиночного электрона $\int_0^{\infty} f_j^2 dz = 1$, а средние

расстояния от Σ как $\langle z_j \rangle = \int_0^{\infty} z f_j^2 dz$. Для первых

трех уровней получаем $A_1^2 = 4/a$, $A_2^2 = 1/(2a)$, $A_3^2 = 2/(27a)$, а средние расстояния выражаются как:

$$\langle z_1 \rangle = a_0 6\varepsilon, \quad \langle z_2 \rangle = a_0 32\varepsilon, \quad \langle z_3 \rangle = a_0 54\varepsilon. \quad (19)$$

В итоге выразим электронную плотность ПЭ $n_{se} = n_{e\delta} \Omega_\delta n_\delta$ через напряженность среднего поля E_S на эффективной «гладкой» поверхности электрода S . Для этого, используя (16), запишем $n_{e\delta} = \eta_\delta e^{\Phi_0}$, где $\eta_\delta = n_0 a^3 G$. Из (3) видно, что напряженность поля на Σ со стороны оксида выражается как $E_\Pi = E_{\Pi 0} \sqrt{e^{\Phi_0} - \Phi_0 - 1}$, $E_{\Pi 0} = \Phi_0 / r_D$. Используя данные таблицы, видим, что в сильных полях при $\Phi_0 \geq 5$ ($B = E_{loc}/E_* > 20$) отношение $\Phi_0/e^{\Phi_0} < 0,03$ и оно быстро уменьшается с возрастанием Φ_0 . Поэтому при $\Phi_0 > 5$ можно считать $E_\Pi = E_{\Pi 0} e^{\Phi_0/2}$. В этом случае имеет место $n_{e\delta} = \eta_\delta e^{\Phi_0} = \eta_\delta [E_\Pi / E_{\Pi 0}]^2$. Наконец, согласно граничным условиям для напряженности поля на Σ : $\varepsilon_\Pi E_\Pi = \varepsilon E_{loc} = \varepsilon \beta E_S$, получим для средней плотности n_{es} ПЭ на S при $B > 20$ (или $E > 20 E_*/\beta$):

$$n_{es} = \eta_{es} E^2, \quad \eta_{es} = \eta_\delta \Omega_\delta n_\delta,$$

$$\eta_\delta = n_0 a^3 G [\varepsilon \beta / (\varepsilon_\Pi E_{\Pi 0})]^2, \quad (20)$$

где $E = E_S$, а коэффициент пропорциональности η_{es} не зависит от напряженности внешнего поля E . С учетом $G \approx \exp[-(\chi - |E_{s1}|)\beta_T]$ можно видеть влияние работы выхода и поверхностной энергии связи электрона на концентрацию ПЭ.

Таким образом, показано, что поверхностная плотность ПЭ при достаточно сильных полях (параметр $B = E_{loc}/E_* > 20$ в таблице) пропорциональна квадрату напряженности внешнего электрического поля и именно это обстоятельство определяет квадратичность ВАХ по полю (см. ниже). С физической точки зрения квадратичная зависимость по полю (20) анало-

гична так называемому эффекту Мотта–Герни [14, с. 352], в котором ток J зависит квадратично от прикладываемого напряжения U : $J \sim U^2$. Действительно, безбарьерный переход электронов из оксида на уровни ПЭ с дальнейшей миграцией в ЖД определяет ток, который ограничен пространственным зарядом в оксиде.

5. ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ

1) Для оценки ε в ЖД вблизи Σ необходимо принять во внимание, что в адсорбционной области поверхности Σ формируется не только сложная ионная структура [9], но и концентрируются растворенные примеси в ЖД (ионные комплексы, ионные пары и т.д.). Если указанное влияние незначительно, то можно принять $E_0 = 13,5$ эВ, $\varepsilon = 2$, что дает $j^* \cong 5$. С ростом ε значение j^* уменьшается, поэтому $1 \leq j^* \leq 5$.

2) Для оценки волновых чисел k_j отметим, что электрическое поле в оксиде увеличивает импульс $p_j = \hbar k_j$, то есть энергию электронов $E_j = p_j^2 / (2m_e^2)$, которая определяется как $E_j = E_F + e\varphi(0)$, где $\varphi(0) = \Phi_0 \varphi_0$ – размерный потенциал электрического поля на Σ со стороны оксида. При $\Phi_0 = 10$, типичных $E_F \cong 4$ эВ с учетом $e\varphi_0 = 0,026$ эВ получаем $e\varphi(0) = 0,026$ эВ. Поэтому при $\Phi_0 \leq 10$ можно считать $E_F \gg e\varphi(0)$, $E_j \cong E_F$, $k_j \cong k_F = \sqrt{E_F 2m_e^* / \hbar^2}$. С учетом $k_j = 2\pi/\lambda$, где λ – длина волны электрона в зоне проводимости, выражение для $n_{\delta e}$ можно упростить:

$$n_{\delta e} = e(2\pi)^2 (a^3 / \lambda^2) n_0 e^{\Phi_0} H, \quad H = \sum_{j=1}^{j^*} I_j \exp[-(\chi - |E_{s_j}|) \beta_T]. \quad (21)$$

3) Принимая $E_F \cong 4$ эВ, а в оксидах $m_e^* \approx 0,2m_e$, $\varepsilon_n \approx 10$ [21], при $n_0 = 10^{20}$ м⁻³ получаем оценку

$$\lambda = 6 \text{ нм}, a = 1 \text{ нм}, r_D = 270 \text{ нм}, E_* = 5 \text{ кВ/см}. \quad (22)$$

Принимая в неполярном ЖД $E_0 = 13,5$ эВ, $\varepsilon = 2$ из (12), (16) получаем

$$|E_{s1}| = 0,85 \text{ эВ}, |E_{s2}| = 0,21 \text{ эВ}, |E_{s3}| = 0,09 \text{ эВ}, \quad I_1 = 1/4, I_2 = 2, I_3 = 4/27 \quad (23)$$

4) При типичных $\chi \geq 1$ эВ значение H можно аппроксимировать первым членом суммы в (21)

$$H \approx I_1 \exp[-(\chi - |E_{s1}|) \beta_T] \leq I_1 \exp(-6). \quad (24)$$

5) С учетом оценок (21)–(24) отношение поверхностных зарядов q_{sm}, q_{se} оценивается как

$$\frac{q_{se}}{q_{sm}} = (2\pi)^2 \frac{a^3}{\lambda^2 r_D} \frac{e^{\Phi_0} H}{B} \leq 10^{-12} \frac{e^{\Phi_0}}{B}. \quad (25)$$

Отсюда видно, что даже при больших полях $E_{loc} \leq 1000$ кВ/см получаем $B = 200$, $e^{\Phi_0} = 10^4$ (см. табл. 1), поэтому условие $q_{se}/q_{sm} \ll 1$ выполняется вплоть до пробойных значений напряженности электрического поля.

5) При $a_0 = 0,053$ нм, $\varepsilon = 2$ из (19) для средних расстояний получаем

$$\langle z_1 \rangle = 0,63 \text{ нм}, \langle z_2 \rangle = 3,4 \text{ нм}, \langle z_3 \rangle = 5,7 \text{ нм}. \quad (26)$$

Так как радиус действия атомных сил имеет порядок размера атома 0,3 нм, то эта оценка показывает, что первый слой ПЭ подвержен сильному влиянию атомов оксида, однако это влияние ослабевает с ростом диэлектрической проницаемости ЖД. Следует также иметь в виду, что эффективная масса электрона может быть меньше массы электрона в вакууме. Поэтому оценки энергий связи (23) и средних расстояний (26) могут существенно изменяться. Так, если эффективная масса уменьшается в 2 раза ($m_e^* \approx 0,5m_e$), а диэлектрическая проницаемость в приповерхностном слое увеличивается в 5 раз ($\varepsilon = 10$), то

$$|E_{s1}| = 0,42 \text{ эВ}, |E_{s2}| = 0,1 \text{ эВ}, |E_{s3}| = 0,045 \text{ эВ}. \quad (27)$$

$$\langle z_1 \rangle = 15,6 \text{ нм}, \langle z_2 \rangle = 83,2 \text{ нм}, \langle z_3 \rangle = 140 \text{ нм}.$$

Эти оценки показывают, что под действием высоковольтного поля ПЭ вполне могут образовываться на отрицательном электроде и описываться в приближении потенциала сил изображения (8).

6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИНЖЕКЦИЯ В РАСТВОРАХ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Несмотря на то, что в электрогидродинамике много нерешенных проблем, особенно в плане ресурса работы ЭГД систем [8], интерес к этой тематике как в русских изданиях [24–28], так англоязычных [29–38] не ослабевает. Одним из путей решение этой проблемы является использование электроноакцепторных (ЭА) примесей, способных присоединять ПЭ на эмиттере и разряжаться на коллекторе, например, раствор ТМ+I. В таких растворах в симметричной системе электродов наблюдаются интенсивные вихри от отрицательного электрода (рис. 7). Причем в ТМ+I реализуется униполярная инжекция отрицательных ионов (рис. 7а), а в

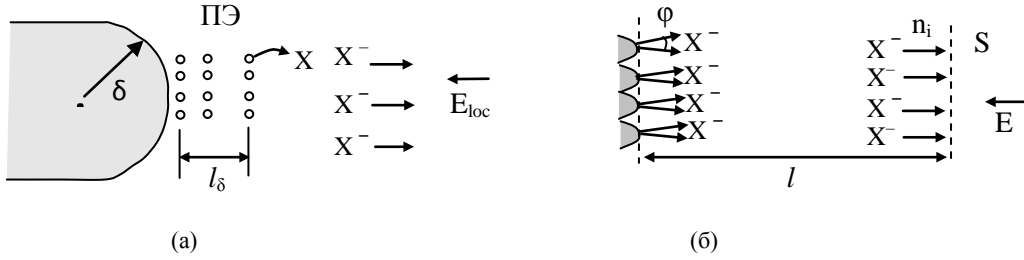
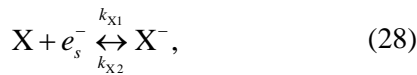


Рис. 9. Схема расчета катодной ионизации вблизи кончика микроострия (а) и воображаемой гладкой поверхности S (б): l_δ – толщина слоя ПЭ; l – расстояние от шероховатого электрода, на котором поле однородно.

смеси ТМ с полярной примесью (бромбензолом) наблюдается биполярная инжекция с преобладанием генерации отрицательных ионов на катоде (рис. 7б).

Детальные исследования проводимости ТМ+I приведены в работах [10, 28, 39]. Приведем данные работ [9, 28], в которых изложена методика измерения ВАХ и приготовление растворов ТМ+I методом титрования. Показано, что ВАХ имеет квадратичную зависимость по полю $j \approx E^2$ (рис. 8а,б) и имеет место линейная зависимость плотности тока j от концентрации йода ТМ+I (рис. 8б).

В общем случае процесс электрохимической инжекции существенно зависит от каталитической активности электродов. Здесь рассмотрим случай индифферентных (Ti) электродов, на которых наблюдается физическая адсорбция на неоднородностях поверхности [28]. Прежде всего, отметим, что кристаллический йод представляет собой молекулярный кристалл, состоящий из 2-х атомных молекул I_2 со слабой межмолекулярной связью порядка тепловой энергия при нормальных условиях $k_B T \approx 0,025$ эВ [40–43], вследствие чего твердый йод быстро возгоняется и требует специальных условий хранения. Кристаллический йод растворяется в ТМ молекулярно в виде I_2 , не возгоняясь [42]. Энергия связи атома I к электрону составляет 3,03 эВ [43], поэтому молекула I_2 является электроакцептором. Так как захват ПЭ происходит вне акцепторной зоны, то можно не учитывать процессы химической адсорбции [44, 45] и процесс ионизации может быть представлен в виде



где $X = I_2$, e_s^- – обозначает ПЭ, X^- – свободный ион, который может мигрировать в электрическом поле к аноду.

Выражение (28) определяет электрохимическую инжекцию зарядов на кончике микроострия. Скорость $\dot{\xi}_\delta$ реакции (3) в ЖД запишется как

$$\dot{\xi}_\delta = k_{x1} c_x n_{e\delta} - k_{x2} n_x(r_0), \quad (29)$$

где $k_{x1}(k_{x2})$ – константа скорости прямой (обратной) реакции (28); c_x – концентрация молекул X , $n_x(r_0)$ – ионов X^- на кончике микроострия; r_0 – характерный размер ионов X^- .

Кроме процесса электронного захвата (28) возникает вопрос о формировании плотности инжектируемых ионов на некотором расстоянии l от шероховатой поверхности, на котором расположена эффективная гладкая поверхность S (рис. 9). В схеме на рис. 9 молекулы X при прохождении реакции (28) не вступают во взаимодействие с электродом, а так как электроны совершают быстрый переход, то молекулы X можно считать неподвижными (адиабатическое приближение). В этом случае константу k_{x1} можно оценить, основываясь на теории физической кинетики [45], в которой скорость захвата электронов $\dot{\xi}_\delta^+$ на кончике микроострия молекулами X выражается как

$$\dot{\xi}_\delta^+ = \sigma_x V_e c_x n_{ve}, \quad (30)$$

где V_e , σ_x скорость и сечение захвата электронов; n_{ve} – объемная концентрация электронов на кончике микроострия, связанная с поверхностной плотностью $n_{e\delta}$ соотношением $n_{ve} l_\delta = n_{e\delta}$. Отсюда и из (30) получаем $k_{x1} = \sigma_x V_e / l_\delta$. Коэффициент k_{x2} определяет вероятность обратного перехода и выражается как [45] $k_{x2} = \nu_{ph} \exp(-I_x \beta_T)$, где ν_{ph} – частота фоновых колебаний молекулы X , I_x – энергия связи электрона в ионе X^- .

Ионы X^- мигрируют в объем ЖД, формируя инжекционный поток

$$\begin{aligned} \vec{i} &= -D \nabla n_x + b n_x \vec{F}, \quad \vec{F} = -\nabla \Pi(\vec{r}), \\ \Pi(z) &= -e \vec{E}_{loc} \times \vec{r} + U_i(z), \end{aligned} \quad (31)$$

где D , b – коэффициент диффузии и подвижность ионов X^- в ЖД, \vec{r} – радиус-вектор электрона.

Из рис. 9б видно, что электроны движутся в неоднородном локальном электрическом поле \vec{E}_{loc} , причем на расстоянии $l \approx 10l_\delta$ силы изображения исчезают, а поток \vec{i} поле \vec{E}_{loc} становятся однородными и нормальными к S , так что $E_{loc} = \beta E$, $i = b n_i E$, где $n_i = n_x(l)$ – концентрация

ионов X^- на S . Уравнение (31) определяет распределение концентрации $n_x(\vec{r})$ ионов X^- между шероховатой и гладкой поверхностями. Связь между n_i и концентрацией на кончике микроострия $n_x(r_0)$ можно определить в предположении малого угла расходимости $\varphi \ll 1$ потока \vec{i} (рис. 9б). В этом случае ток от микроострия запишется как

$$i_\delta = -D \frac{dn_x}{dz} + bn_x F, \quad F = -d\Pi(z)/dz, \\ \Pi(z) = -eE_{loc} z + U_i(z).$$

Отсюда с учетом $i_\delta = \xi_\delta i = \text{const}$ получаем распределение ионов вблизи микроострия

$$n_x(z) = \frac{i_\delta}{D} G(z), \\ G(z) = \exp\left(-\frac{\Pi(z)}{k_B T}\right) \int_z^l \exp\left(-\frac{\Pi(x)}{k_B T}\right) dx. \quad (32)$$

Здесь использовано соотношение Эйнштейна $D/b = k_B T$ [46].

Подставляя $n_x(r_0)$ из (32) в (29) получим

$$i_\delta = \frac{k_{x1} c_x n_{e\delta}}{1 + (k_{x2}/D)G(r_0)}. \quad (33)$$

Для связи плотности тока i на S с плотностью на микроострии i_δ используем рассуждения, проведенные при выводе (17), что с использованием (20) дает

$$S: i = i_\delta \Omega_\delta n_\delta = \eta_x c_x n_{es} = \xi_c c_x E^2, \\ \eta_x = \frac{k_{x1}}{1 + (k_{x2}/D)G(r_0)}, \quad \xi_c = \eta_x \eta_{es}. \quad (34)$$

Наконец, используя (20) и $i = bn_i E$ получаем выражение для плотности инжектируемых зарядов n_i на гладкой поверхности S

$$S: n_i = \eta_c c_x E, \quad \eta_c = \xi_c / b = \eta_x \eta_{es} / b. \quad (35)$$

Как видно из (34), (35), константа η_c (коэффициент инжекции) зависит от каталитических свойств поверхности электрода и реагента X (коэффициенты η_x, η_{es}), подвижности ионов b и напряженности электрического поля при $k_{x2} \neq 0$. Обратим внимание, что при $k_{x2} \neq 0$ в сильных полях $G(r_a) \gg 1$ имеет место асимптотика $i \sim E^2/G(r_a)$, что формально совпадает законом инжекции физически адсорбированных ионов по теории Шоттки [47].

В заключение оценим коэффициент инжекции ξ_c в растворе ТМ+I по данным ВАХ (рис. 8а). Из выражения для плотности тока $j = ei = e\xi_c c_x E^2$ имеем $\xi_c = j/(ec_x E^2)$. Принимая значения $c_x = 5,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $E = 5 \text{ кВ/см}$, при которых $j = 7 \text{ нА/см}^2$, получаем

$\xi_c = 3,2 \times 10^{-14} \text{ см}^3/(\text{В}^2 \cdot \text{сек})$. Отметим также, что это значение ξ_c и выражения (34), (35) можно использовать в граничных условиях для инжектируемых ионов при численном моделировании.

ВЫВОДЫ

1. Формирование ПЭ электронов зависит от множества факторов: наличия и структуры оксидных пленок (шероховатости, дефектов и т.д.), определяющих работу выхода электронов и формирующих локальные поля на кончиках микроострий.

2. Инжекционный процесс зависит не только от концентрации ПЭ, но и химической активности молекул электроноакцептора.

3. Квадратичная зависимость инжекционного тока по напряженности электрического поля на катоде (34) эквивалентна зависимости тока, ограниченного пространственным зарядом, от прикладываемого напряжения $J \sim U^2$.

4. В растворах ТМ+I при индифферентных электродах наблюдается униполярная инжекция отрицательных ионов за счет реакции (28), которая сопровождается квадратичной ВАХ.

5. Полученные выражения для коэффициентов инжекции $\xi_c, \eta_c, \eta_x, \eta_{es}$ в (20), (34), (35) дают возможность оптимизировать инжекционный процесс.

6. Для эффективности работы ЭГД систем необходимо оптимизировать не только процесс инжекции ионов на катоде (эмиттере), но и процесс разрядки ионов на аноде (коллекторе).

7. Выражения для инжекционного тока (34), либо концентрации инжектируемых ионов (35) являются граничными условиями для ЭГД уравнений переноса ионных компонент, в которых отсутствуют диффузионные члены, так как они были учтены в приэлектродном слое размера l (рис. 9б).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации № 0851-2020-0035

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога, М.К., Гросу, Ф.П., Кожухарь, И.А., *Электроконвекция и теплообмен*, Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
2. Стишков, Ю.К., Остапенко, А.А., *Электродинамические течения в жидких диэлектриках*, Ленинград: ЛГУ, 1989. 174 с.

3. Жакин, А.И., Тарапов, И.Е., Федоненко, А.И., Экспериментальные исследования ЭГД неустойчивости и электроконвекции в цилиндрических конденсаторах, *Магнитная гидродинамика*, 1981, № 4, с. 139.
4. Жакин, А.И., Редокс-системы в электрогидродинамике и расчет электроконвективных течений, *Магнитная гидродинамика*, 1982, № 2, с. 70.
5. Федоненко, А.И., Жакин, А.И., Экспериментальные исследования электроконвективного движения в трансформаторном масле, *Магнитная гидродинамика*, 1982, № 3, с. 74.
6. Жакин, А.И., Федоненко, А.И., Экспериментальное исследование влияния примеси на проводимость неполярного жидкого диэлектрика, *ЭОМ*, 1983, № 4, с. 41.
7. Жакин, А.И., Тарапов, И.Е., Федоненко, А.И., Экспериментальное изучение механизма проводимости полярных жидких диэлектриков, *ЭОМ*, 1983, № 5, с. 37.
8. Жакин, А.И., *Электрогидродинамика*, *УФН*, 2012, т. 182, № 5, с. 495.
9. Жакин, А.И., Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках, *УФН*, 2006, т. 186, № 3, с. 289.
10. Стишков, Ю.К., *Электрофизические процессы в жидкостях при воздействии сильных электрических полей*. М.: Юстицинформ, 2019. 262 с.
11. Шикин, В.Б., Монарха, Ю.П., *Двумерные заряженные системы в гелии*. М.: Наука, 1989. 160 с.
12. Добровольский, В.Н., Литовченко, В.Г., *Перенос электронов и дырок у поверхности полупроводников*. Киев: Наукова думка, 1985.
13. Волков, В.А., Петров, В.А., Сандомирский, В.Б., Поверхность с высокими кристаллографическими индексами – сверхрешетка для двумерных электронов, *УФН*, 1980, т. 131, № 3, с. 423.
14. *Технология тонких пленок (справочник). Том 2*. М.: Сов. Радио, 1977. 768 с.
15. Киселев, И.Ф., Козлов, С.Н., Затеев, А.В., *Основы физики поверхности твердого тела*. М.: Наука, 1999.
16. Бонч-Бруевич, В.Л., Калашников, С.Г., *Физика полупроводников*. М.: Наука, 1977. 672 с.
17. Кузько, А.Е., Жакин, А.И., В кн.: *Необратимые процессы в природе и технике, Труды Шестой Всероссийской конференции, 26–28 января 2011*, М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, с. 271.
18. Добрецов, Л.Н., Гомоюнова, М.В., *Эмиссионная электроника*. М.: Наука, 1966. 564 с.
19. Литвинов, Е.А., Месяц, Г.А., Проскуровский, Д.И., Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумных разрядах, *УФН*, 1983, т. 139, вып. 2, с. 265.
20. Месяц, Г.А., Эктон – лавина электронов из металла, *УФН*, 1995, т. 165, № 6, с. 601.
21. Davies, D.F., *Волны, атомы и твердые тела*. Киев, Наукова думка, 1981. 284 с.
22. Блохинцев, Д.И., *Основы квантовой механики*. М.: Высшая школа, 1961. 512 с.
23. Жакин, А.И., Сольватационные эффекты в жидких диэлектриках, *ЭОМ*, 2015, т. 51, № 6, с. 32.
24. Кожевников, И.В., Гросу, Ф.П., Болога, М.К., Характеристики многоступенчатого электрогидродинамического конвертора, *ЭОМ*, 2018, т. 54, № 5, с. 68.
25. Стишков, Ю.К., Чирков, В.А., Моделирование структуры электрогидродинамических течений в несимметричной системе электродов, *ЖТФ*, 2005, т. 75, № 5, с. 46.
26. Жакин, А.И., Кузько, А.Е., Электрогидродинамические течения и теплообмен в системе электродов лезвие-плоскость, *Известия РАН, Механика жидкости и газа*, 2013, № 3, с. 31.
27. Жакин, А.И., Кузько, А.Е., Харламов, С.А., Структуры микроЭГД течений в постоянных электрических полях, *ЭОМ*, 2019, т. 55, № 3, с. 36.
28. Жакин, А.И., Кузько, А.Е., Высоковольтная деградация электродов, обусловленная электрохимической инжекцией в жидких диэлектриках, *ЭОМ*, 2021, т. 57, № 6, с. 36.
29. Daaboul, M., Louste, C. and Romat, H., Electrohydrodynamical characteristics of a dielectric liquid flow induced by charge injection, *Proc. 16th IEEE Int. Conf. on Dielectric Liquids ICDL 2008*, Poitiers, France, June 30 – July 3, 2008.
30. Amiri, A., Kazi, S.N., Shanbedi, M., Mohd Zubir, M.N., et al., Transformer oil based multi-walled carbon nanotube–hexylamine coolant with optimized electrical, thermal and rheological enhancements, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 107222.
31. Beheshti, A., Shanbedi, M. and Heris, S.Z., Heat transfer and rheological properties of transformer oil-oxidized MWCNT nanofluid, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 118, no. 3, p. 1451.
32. Walvekar, R., Zairin, D.A., Khalid, M., Jagadish, P., et al., Stability, thermo-physical and electrical properties of naphthenic/POME blended transformer oil nanofluids, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, 2021, vol. 23, 100878.
33. Amiri, A., Kazi, S.N., Shanbedi, M., Mohd Zubir, M.N., et al., Transformer oil based multi-walled carbon nanotube–hexylamine coolant with optimized electrical, thermal and rheological enhancements, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 107222.
34. Beheshti, A., Shanbedi, M. and Heris, S.Z., Heat transfer and rheological properties of transformer oil-oxidized MWCNT nanofluid, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 118, no. 3, p. 1451.
35. Liu, M., Yang, Q. and Wu, S., Space charge injection behaviors and dielectric characteristics of nano-modified transformer oil using different surface

- condition electrodes, *AIP Adv.*, 2019, vol. 9, no. 3, 035319.
36. Wu, S., Yang, Q., Shao, T., Zhang, Z. and Huang, L., Effect of surface modification of electrodes on charge injection and dielectric characteristics of propylene carbonate, *High Voltage*, 2020, vol. 5, no. 1, p. 15.
37. Russel, M., Selvaganapathy, P. and Ching, C., Effect of electrode surface topology on charge injection characteristics in dielectric liquids: an experimental study, *J. Electrostat.*, 2014, vol. 72, no. 6, p. 487.
38. Jovalekic, M., Vukovic, D. and Tenbohlen, S., Dissolved gas analysis of alternative dielectric fluids under thermal and electrical stress, *Proc. IEEE Int. Conf. on Dielectric Liquids ICDL*, 2011, Trondheim, Norway.
39. Жакин, А.И., Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках, *УФН*, 2003, т. 173, № 1, с. 52.
40. Шахпаронов, М.И., *Введение в современную теорию растворов (Межмолекулярные взаимодействия, Строение. Простые жидкости)*. М.: Высшая школа, 1976. 296 с.
41. Ахметов, Н.С., *Общая и неорганическая химия*. М. Высшая школа, 2001. 743 с.
42. Неницеску, К., *Общая химия*. М.: Мир, 1968. 456 с.
43. *Химическая энциклопедия*, Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. 671 с.
44. Волькенштейн, Ф.Ф., *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции*, М., Наука, 1987. 432 с.
45. Моррисон, С., *Химическая физика поверхности твердого тела*. М.: Мир, 1980. 488 с.
46. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М., *Гидродинамика*. М.: Наука, 1986. 736 с.
47. Felici, N. and Gosse, J.P., Injection d'ions par des electrodes metalliques dans les hydrocarbures liquides de resistivite elevee, *Rev. Phys. Appl.*, 1979, vol. 4, p. 629.

Summary

The paper presents the theory of surface electronic states induced by a high-voltage field and considers applications of the theory of surface electrons to electrohydrodynamic flows. Theoretical considerations were carried out within the framework of a one-electron quantum mechanical model. It is shown that surface electrons initiate the injection of negative charges from the cathode into a liquid dielectric containing an electron-withdrawing impurity, for example, molecular iodine. Comparison of the theoretic and experimental data is satisfactory.

Keywords: ion, permittivity, solvation, image power, semiconductor, oxide, mobility, quantum mechanics, Fermi energy, work function, chemical kinetics, charge injection