

*В.В. Соловійов, д.х.н., професор
Л.П. Давиденко, к.х.н., доцент
І.О. Іваницька, к.т.н., доцент*

*Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
А.О. Омельчук, д.х.н., професор, чл.-кор. НАН України*

*І.А. Новоселова, к.х.н., с.н.с. НАН України
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України*

КВАНТОВОМЕХАНІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ЕФЕКТУ МЕТАЛІЗАЦІЇ ПРИРОДНОГО АЛМАЗУ ТА БОРАЗОНУ В ІОННИХ РОЗПЛАВАХ В АСПЕКТІ РОЗВИТКУ ТЕОРІЇ ДОГОНАДЗЕ

Виявлена можливість нанесення на природні та синтетичні алмази-діелектрики гальванічних покриттів без попередньої металізації вказує на появу поверхневої провідності алмазу, зануреного в карбонатний розтоп і відсутність такої, наприклад, у боратному розтопі. На основі експериментальних даних авторами зроблений феноменологічний висновок, що поверхнева провідність алмазу в оксидних розтопах зумовлена протіканням окисно-відновних процесів на межі поділу. Пізніше була запропонована модельна схема зміни поверхневої провідності алмазу, що пояснює виникнення провідності поверхневого шару алмаза-діелектрика, проте досі це питання ще не отримало достатнього теоретичного обґрунтування.

Так як нанесення на діелектрики гальванічних покриттів без попередньої металізації викликає питання до причин появи електричного струму, призводить до в'яснення причин виникнення провідності на межі «діелектрик (широкополосний напівпровідник) – полярна рідина». Тому був проведений розрахунок густини катодного струму j_c при одно електронному переносі через зону провідності діелектрика ми застосувати такі обмеження: 1) red-oxi-реакція протікає на відстані максимального наближення реагенту до електрода; 2) перенесення електрона не супроводжується утворенням чи розривом хімічних зв'язків; 3) діелектричний електрод розглядають у рамках зонної теорії твердого тіла; 4) газ вільних носіїв струму описують статистикою Фермі-Дірака; 5) густина електронних рівнів у зоні провідності моделюється стандартним законом дисперсії $g(E) = 4\pi(2m_n/h^2)^{3/2}\sqrt{E}$; 6) для виключення ефектів тунелювання електронів у забороненій зоні, дебаєвська межа екранування береться достатньо великою; 7) загальне падіння потенціалу зосереджено у твердому тілі. Серед цих обмежень четверте і п'яте відрізняються від застосовуваних раніше, та дозволяють, на нашу думку, розв'язати поставлене завдання. За таких умов, у рамках теорії ЛДК, як показали розрахунки, густина катодного струму через зону провідності дорівнює:

$$j_c = 4\pi \left(\frac{2m_n}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} F[c] \frac{w_{eff}}{2\pi} (k) \delta \cdot \delta \int_{E_c + F\eta}^{\infty} (E - (E + F\eta)) \frac{1}{2} \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{RT}} \exp \left(- \frac{(\Delta G(E) + \lambda^2)}{4RT \cdot \lambda} \right) dE,$$

де $[c]$ – концентрація реагенту, w_{eff} – ефективна частота флуктуацій усіх

класичних ступенів вільності, $k(x)$ – трансмісійний коефіцієнт, δ – товщина реакційної області, E_c – енергія дна зони провідності на поверхні у випадку відсутності перенапруги, η – перенапруга, $\Delta G(E) = F\eta + W_p - W_R + E_F - E$ – енергія Гіббса реакції, W_p та W_k – енергії продукту реакції та реагенту в полі електрода, E_F – енергія Фермі, λ – загальна енергія реорганізації.

Результат для густини електричного струму j_p матиме вигляд:

$$j_p \approx \tilde{E}_p - \tilde{E} = 1,6KT$$

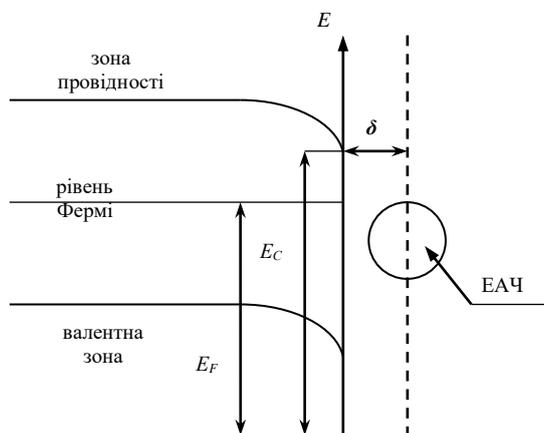


Рисунок 1 - Концептуальна схема міжфазної межі “діелектрик-електроліт”

Таким чином отримано вираз для густини струмів розряду на міжфазній межі “діелектрик-електроліт”, що дозволяє сформулювати та обґрунтувати умови ефекту виникнення поверхневої провідності діелектрика у сольовому розтопі без попередньої його металізації.

Література

1. Соловьев В.В. Физико-химические процессы на межфазовой границе диэлектрик- оксидный расплав и их использование для гальванической обработки алмазных порошков / В. В. Соловьев, В. В. Малышев, А. И. Габ // Теоретические основы химической технологии. - 2004. -Т. 38. - №2. - С. 219-228.
2. Kovalenko, S. Kinetics of the elementary act of electrochemical reactions at the semiconductor-electrolyte solution interface / Kovalenko, S., Soloviev, V. // Zeitschrift fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences, 2014, 69(12), p. 654–658
3. Шаповал В. И. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах / В. И. Шаповал, В. В. Соловьев, В. В. Малышев // Успехи химии. -2001. -Т. 70,-№2. - С. 182-199.