

ЭЛЕКТРОННАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

2
—
90



В. Т. Солодков, П. В. Жагино, В. А. Живнов

Применение электрохемилюминесценции для исследования проводимости жидких диэлектриков

г. Минск

Исследования проводимости диэлектрических жидкостей показывают, что одним из основных механизмов ее ионизации является образование редокс-систем на поверхности электродов [1]. Изучение этого механизма и процессов массопереноса, связанных с ним, определение природы носителей заряда позволяют эффективно прогнозировать поведение различных жидких диэлектриков в электрических полях. В связи с этим большое значение приобретает исследование электрогидродинамических (ЭГД) потоков, так как только опираясь на знание их структуры, можно сделать определенные выводы о распределении и движении заряженных частиц. Однако экспериментальное изучение ЭГД-потоков связано с некоторыми трудностями, в частности, для их регистрации приходится создавать искусственные неоднородности среды: термические, механические и т. п. [2].

В данной работе предлагается методика исследования механизма массопереноса в слабопроводящих органических жидкостях, основанная на использовании электрохемилюминесценции (ЭХЛ). Применение ЭХЛ позволяет визуализировать ЭГД-потоки непосредственно за счет носителей заряда, контролировать механизмы их образования, выявлять структуру даже слабо-выраженных низкоскоростных потоков.

Исследования проводились в системе, содержащей раствор 9, 10, 11, 12-тетрафенилнафтацена в диметил-овом эфире этиленгликоля [3]. Растворитель и тетрафенилнафтацен подвергались тщательной очистке с целью устранения неконтролируемых примесей и в первую очередь воды, которая интенсифицирует анодную ионизацию.

Растворитель дистиллировался над металлическим калием в токе азота и затем в вакуумной системе над калием-бензофеноном перегонялся в ячейку. Тетрафенилнафтацен дважды перекристаллизовывался и подвергался длительной вакуумной сушке. Из измерений импеданса раствора на частоте 1 кГц получено значение удельного сопротивления $2 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{м}^{-1}$. Рабочая

ячейка изготавливалась из тщательно отполированных стеклянных пластин с нанесенным прозрачным проводящим покрытием, которые склеивались стеклофриттой как с капилляром, так и между собой. После заполнения под вакуумом ячейка герметизировалась отпайкой. Межэлектродный зазор задавался калиброванными корундовыми зернами и контролировался спектрометрически [4]. Величина зазора $25 \pm 2 \text{ мкм}$.

Регистрация структур электроконвективных потоков проводилась микрофотографической установкой на базе микроскопа МЕТАМ-Р1, изображенной на рис. 1. Так как при увеличении напряжения растет яркость свечения, экспозиция изменялась от 120 до 1/30 с.

Расчет температурной неоднородности, связанной с прохождением тока через ячейку, показывает, что максимальный перепад температур не превышает 10^{-3} К , т. е. наблюдаемая конвекция является изотермической. Экспериментально это подтверждается неизменностью конвективных потоков при перемене полярности верхнего электрода.

Визуализация потоков становится возможной вследствие возникновения в экспериментальной ячейке люминесценции. Излучение появляется в результате переноса заряда между анион- и катион-радикалами органических соединений, причем радикалы образуются электрохимически из нейтральных молекул. После происшедшего электронного перехода и испускания кванта света возбужденные молекулы снова переходят в основное состояние. Схематично это выглядит следующим образом:

на катоде $A + e^- \rightarrow A^-$

на аноде $A - e^- \rightarrow A^+$

в объеме $A^+ + A^- \rightarrow A^* + A \rightarrow A + A + h\nu$.

Таким образом, ЭХЛ является замкнутым регенеративным процессом, при котором в результате редокс-реакций не происходит химического превращения вещества, а лишь излучается свет, причем квантовая эффективность процесса достаточно высока — единицы процентов. Поскольку проводимость жидкости связана в основном с присутствием в растворе анион- и катион-радикалов, а их транспортировка осуществляется гидродинамическим путем, то структура возникающего светового поля повторяет структуру ЭГД-потоков.

На рис. 2 (вкл.) приведены фотографии электроконвективных потоков в зависимости от приложенного напряжения. Высокий контраст, достигаемый за счет регистрации светящегося объекта, позволяет выявлять структуру даже слабовыраженных, низкоскоростных потоков. Так, на рис. 2, а приведена фотография ЭГД-потоков, возникающих при пороговых напряжениях $U = 3$ В. Следует отметить временную стабильность этих структур; лишь при напряжениях более 4 В они приходят в заметное движение, причем их скорость по визуальным оценкам не превышает 20—50 мкм/с. При минимальном напряжении имеет место структура типа отпечатков пальцев (fingerprint, рис. 2, а), которая по мере роста напряжения сменяется сотовой структурой типа термоконвективных ячеек Бенара (рис. 2, б) и после переходной структуры (рис. 2, в) вновь переходит к структуре fingerprint (рис. 2, г), но если на рис. 2, а светлые области заключены в темном пространстве, то на рис. 2, г картина обратная. При дальнейшем увеличении напряжения структура fingerprint разрушается (рис. 2, д), переходя к инверсной сотовой структуре (рис. 2, е).

На рис. 3 приведены зависимости диаметра структур и отношения темного пространства к общей площади ячейки от приложенного напряжения, из которых видно, что с ростом напряжения темное пространство увеличивается при практически неизменном размере структур.

ЭХЛ может использоваться не только для визуализации и изучения ЭГД-потоков. Исследование спектрально-энергетических характеристик свечения несет также информацию о процессах образования носителей заряда на электродах и их роли в механизме проводимости слабопроводящих и диэлектрических жидкостей. Так, на рис. 4, а приведена вольт-яркостная характеристика ячейки. Построенная на рис. 4, б в координатах $\sqrt{E} = f(U)$, она имеет вид прямой. Эта

Рис. 3. 1 — зависимость диаметра структур от приложенного напряжения; 2 — зависимость отношения площади темного поля к общей площади ячейки

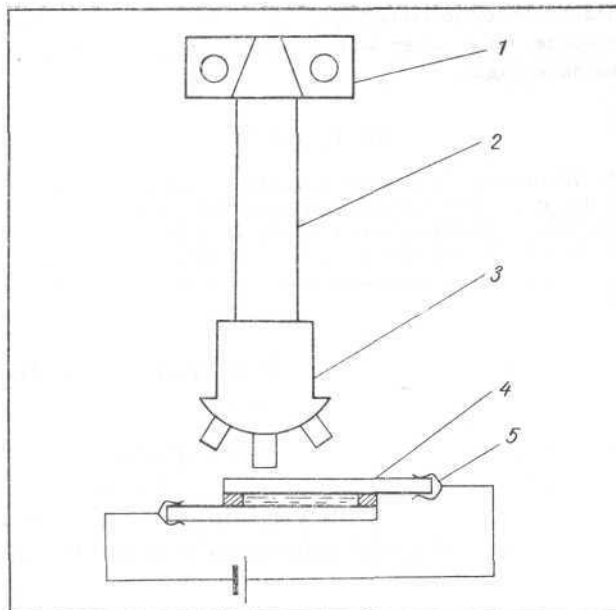
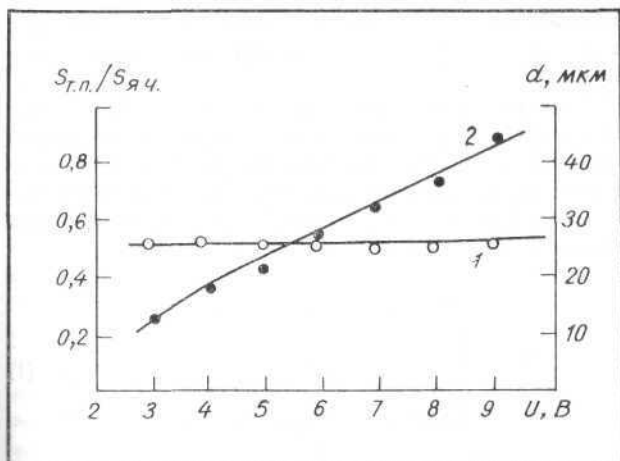


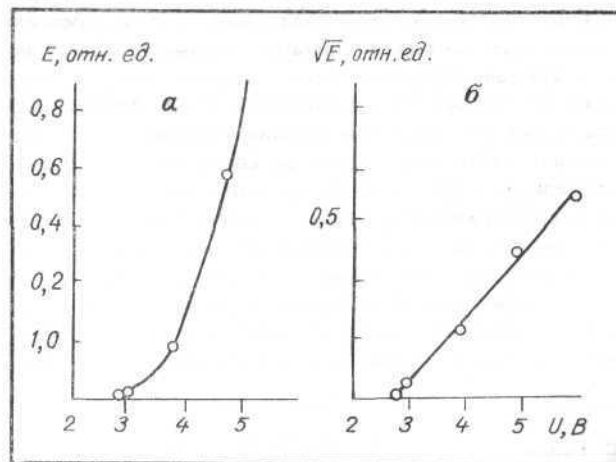
Рис. 1. Микрофотографическая установка на базе микроскопа МЕТАМ-Р1:

1 — фотоаппарат; 2 — переходное кольцо; 3 — микроскоп; 4 — ячейка (увеличена); 5 — контактные зажимы

квадратичная зависимость интенсивности свечения от напряжения, а также локализация свечения вблизи анода (настройка на резкость микроскопа по светящейся структуре и по положительному электроду сохраняется с точностью ± 2 мкм) позволяют говорить о преобладающей инжекции анион-радикалов тетрафенилнафтацена и о существенном ограничении тока ионов пространственным зарядом.

Таким образом, электрохемилюминесценция может стать эффективным инструментом исследования проводимости жидких диэлектриков, так как она не только

Рис. 4. а — вольт-яркостная характеристика; б — та же в координатах $\sqrt{E}—U$



позволяет существенно упростить визуализацию ЭГД-потоков, но и несет информацию о редокс-процессах на электродах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жакин А. И. Редокс-системы в электрогидродинамике и расчет электроконвективных течений // Магнитная гидродинамика. 1982. № 2. С. 70—78.
2. Болога М. К., Гросу Ф. П., Кожухарь И. А. Элект-

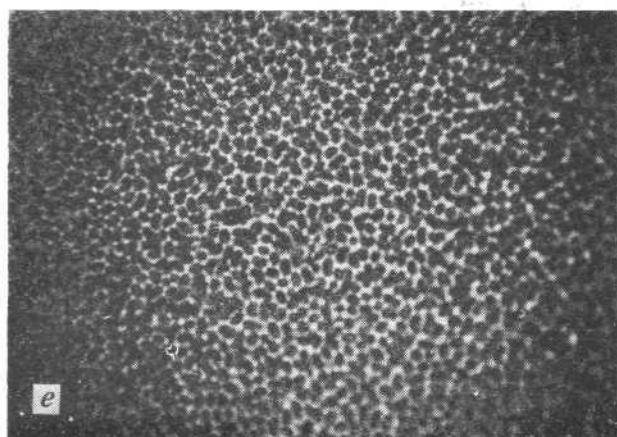
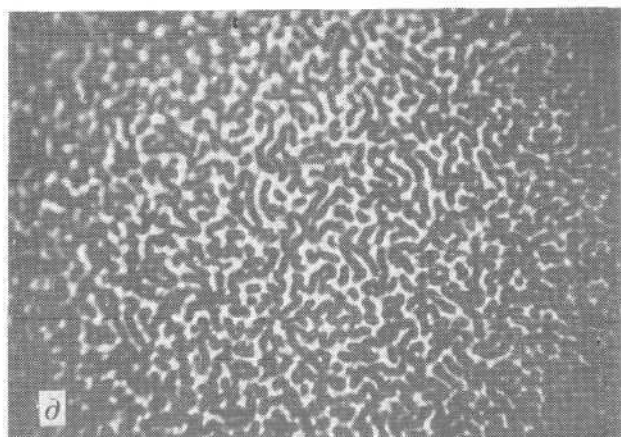
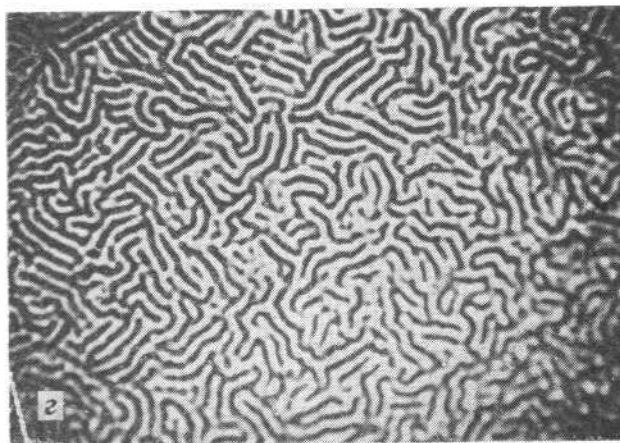
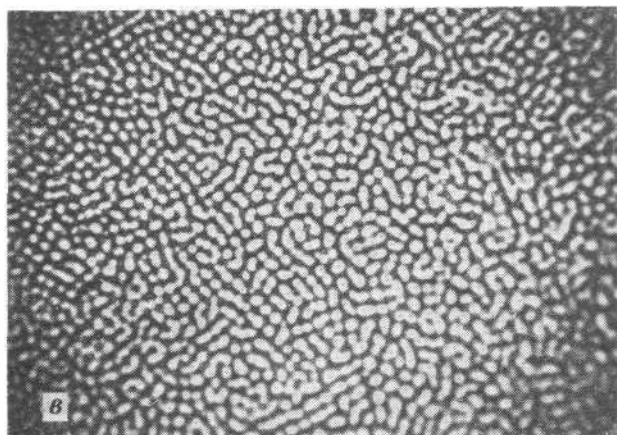
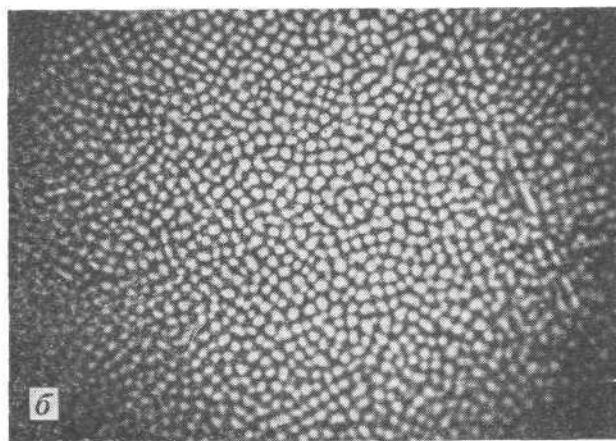
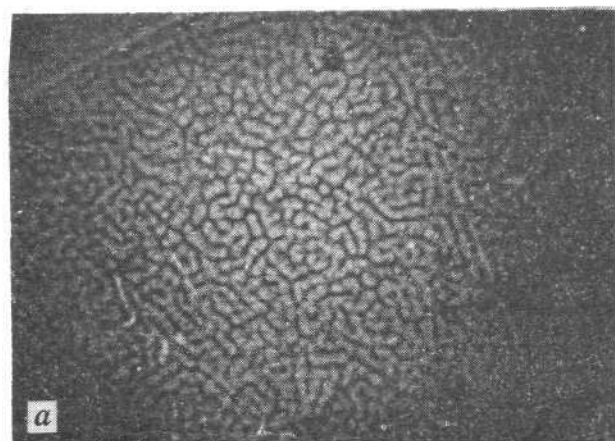
роконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977. С. 137—167.

3. Жагиро П. В., Живнов В. А. Исследование электрохемилюминесценции в ячейках с субмикронным межэлектродным расстоянием // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. 51. № 3. С. 591—596.

4. Бахшиев К. Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л., 1987. С. 187—188.

Минский радиотехнический институт

Поступила 04.05.88



Р и с. 2. Фотографии электроконвективных потоков в зависимости от приложенного напряжения:
 У, В: а — 3; б — 3,5; в — 4; г — 4,75; д — 6,5; е — 7,75.