

УДК 621.35 : 621.387.132

**С.С. Волков, С.В. Николин, А.Н. Патрин, В.А. Саблин, Н.П. Шевченко****ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЕМКОСТЬ КОНТАКТИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

*Рассмотрен конденсатор с электродами с разной работой выхода электронов с поверхности  $e\varphi_1$  и  $e\varphi_2$ , обладающий электрической энергией при электрически нейтральных электродах и не обладающий свободной энергией после зарядки до величины  $\Delta U = e\varphi_1 - e\varphi_2$  в результате замыкания электродов. Предполагается, что разность потенциалов на границе нейтральных электродов в момент замыкания равна разности энергий связи электронов в электродах (разности работ выхода емкостных поверхностей), а в заряженном состоянии суммарная разность потенциалов на границе равна нулю.*

**Ключевые слова:** емкость, электроды, контакт, фаза, материал, энергия, потенциал.

**Введение.** Целью работы являлся анализ зарядовых процессов в конденсаторе из разнородных материалов (в двухфазной системе).

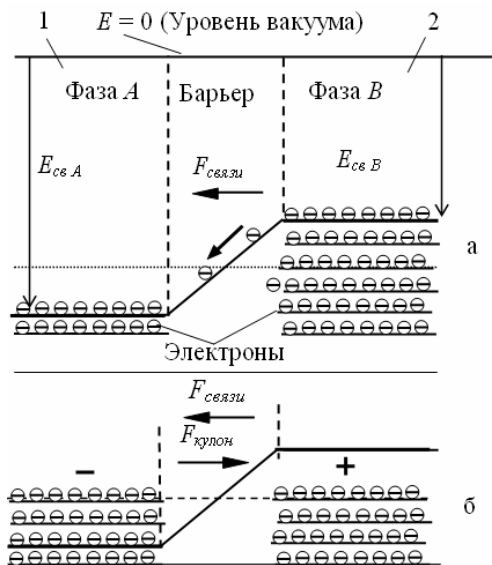
Конденсатор  $C$  при наличии избыточных зарядов  $q$  на пластинах, создающих электростатическую разность потенциалов  $U = q / C$  между пластинами, обладает свободной энергией  $W = C U^2 / 2 = q^2 / 2C$  [1, 2]. Основными условиями накопления разделенных зарядов противоположного знака являются наличие потенциального барьера между электродами и совершение работы по накоплению зарядов. Потенциальным барьером в конденсаторе служит непроводящий промежуток (вакуум, диэлектрик) между электродами конденсатора с линейным размером существенно больше межатомного расстояния. При отсутствии избыточных зарядов на электродах разность потенциалов равна нулю, и конденсатор не обладает свободной энергией [2]. Если пластины конденсатора привести в контакт, то он как накопитель зарядов теряет свое функциональное назначение. В низковольтной электронике существенным оказывается влияние потенциалов атомного характера, которые проявляются и в контактирующих материалах [3, 4].

**Теоретические исследования, анализ результатов эксперимента.** Электростатический потенциал поверхности многофазной системы формируется из двух составляющих: 1) емкостного потенциала  $U_C$ , обусловленного избыточными зарядами тела в целом относительно окружающих тел, не контактирующих с телом; 2) потенциала заряженного участка поверхности нейтрального многофазного тела, создаваемого избыточными зарядами отдельных фаз многофазного тела, образующимися вследствие перетекания зарядов из одной фазы в другую [3–7]. Для проводящих тел величина второй составляющей не зависит от электрической емкости и

геометрии тела, а определяется только величинами работ выхода контактирующих фаз системы. Например, для двухфазной системы с работами выхода фаз  $e\varphi_1$  и  $e\varphi_2$  потенциал поверхности одной фазы равен  $U_1 = + (e\varphi_1 - e\varphi_2) / 2e$ , а другой фазы  $U_2 = - (e\varphi_1 - e\varphi_2) / 2e$  [4, 5]. Постоянство разности потенциалов между поверхностями фаз, равной  $U_1 - U_2 = (e\varphi_1 - e\varphi_2) / e$ , поддерживается количеством перетекающего заряда  $q$  при контактировании фаз. Величина  $q$  зависит от электрической емкости контактирующих фаз  $C_{\text{ф-ф}}$  как отдельных тел.

Емкость "фаза-фаза"  $C_{\text{ф-ф}}$  есть электрическая емкость между частями одного и того же тела с единой электронной системой, но с разными работами выхода электрона частей тела разного фазового состава или между двумя контактирующими телами разного состава. Она выражается наличием разности потенциалов между участками тела и проявляется контактным полем пятен с разной работой выхода [4–6]. При этом вместо работы выхода более ясный физический смысл вносит понятие разной энергии связи электронов в фазах. В таком представлении более наглядно моделируется перераспределение электронов между нейтральными фазами. При контактировании двух фаз (рисунок 1, а) устраняется энергетический барьер между фазами, и электроны из одной фазы  $B$  (или тела 2) с меньшей энергией связи  $E_{\text{св } B}$  переходят в фазу  $A$  (или тело 1) с большей энергией связи  $E_{\text{св } A}$  [4, 5]. Величины энергий связи определяются внутренними свойствами фаз, поэтому разность энергий связи есть величина постоянная. Количество перетекающего заряда ( $q = C_{\text{ф-ф}}U = C_{AB}U$ ) формально определяется величиной взаимной электрической емкости  $C_{AB}$  контактирующих фаз  $A$  и  $B$ . Физическое ограничение перетекания заряда обусловлено напряжением зарядки электриче-

ской емкости (рисунок 1, б), равной разности энергий связи электронов.



**Рисунок 1 – Схема перераспределения зарядов на границе фаз A и B с разной энергией связи электронов: а – в момент снятия барьера при нейтральных фазах; б – после перераспределения зарядов**

Между двумя нейтральными телами (металлами) с разной энергией связи электронов в них при контактировании на границе раздела возникает сила притяжения  $F_{связи}$ , действующая на электрические заряды обеих полярностей. Так как подвижными являются электроны, то в начальный момент контактирования при нейтральных фазах (телах) электроны из тела B с меньшей энергией связи под действием  $F_{связи}$  переходят в тело A с большей энергией связи. При этом происходит зарядка обоих тел, и на границе раздела образуется кулоновское электрическое поле. Кулоновская сила действия этого поля  $F_{кулон}$  на электроны направлена противоположно действию силы  $F_{связи}$ , вызванной разницей энергий связи электронов в телах. Равенство этих сил наступает при равенстве разностей потенциалов на границе, обусловленных соответственно разными энергиями связи электронов в нейтральных фазах и кулоновской зарядкой фаз. Величина заряда, необходимая для создания такой разности потенциалов, то есть для обеспечения силового равновесия между электростатической силой зарядки и силой связи электронов, определяется электрической емкостью тел и равна

$$q = C_{AB} (U_A - U_B) = C_{AB} (e\phi_A - e\phi_B). \quad (1)$$

Электрическая емкость  $C_{AB}$  фаз определяется геометрией фаз, их поверхностью и взаимным расположением. В общем случае для поверхностей произвольной формы величина емкости определяется как сумма электрических емкостей элементарных участков  $\Delta S_1$  (рисунок 2)

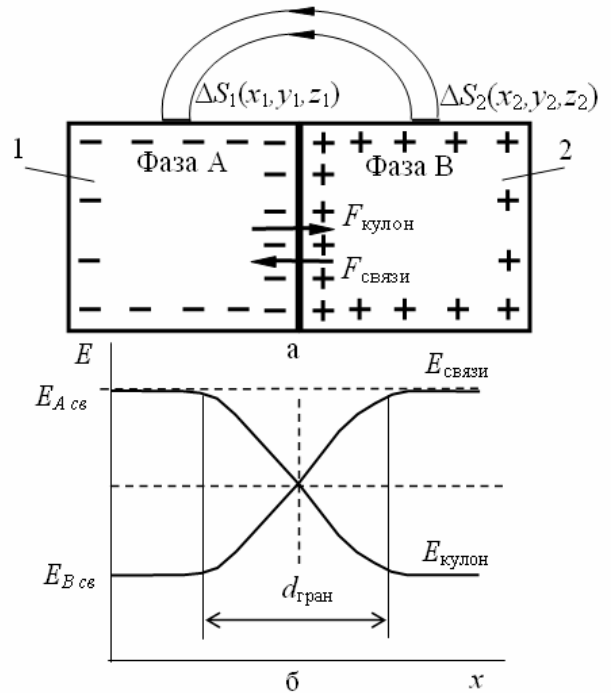
ности фазы A (или тела 1) и участков  $\Delta S_2$  поверхности фазы B (тела 2)

$$= \int_s \Delta C(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \int_s \epsilon \epsilon_0 \Delta S_1(x_1, y_1, z_1) / d(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2). \quad (2)$$

Ввиду ламинарности силовых линий потенциального электрического поля каждому участку  $\Delta S_1(x_1, y_1, z_1)$  поверхности одного тела однозначно соответствует участок  $\Delta S_2(x_2, y_2, z_2)$  другого тела. Заметим, что замыкание всех силовых линий тел друг с другом является идеальным приближением. В реальных условиях часть силовых линий замыкается на индуцированные заряды других близко расположенных тел. Расстояние между участками электродов  $d(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$  равно длине силовой линии поля между участками  $\Delta S_1$  и  $\Delta S_2$  (рисунок 2, а). Полная емкость двухфазной системы тел равна

$$C = \int_s \epsilon \epsilon_0 \Delta S_1(x_1, y_1, z_1) / d(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) dS_1. \quad (3)$$

Избыточные электрические заряды в фазах взаимодействуют между собой. Под действием кулоновских сил отталкивания в фазе, будучи подвижными, они распределяются по поверхности фазы (рисунок 2, а).



**Рисунок 2 – Схема образования электрической емкости между телами 1 (фаза A) и 2 (фаза B):**

**а – распределения заряда в емкости; б – относительные изменения энергии связи  $E_{связи}$  и кулоновской энергии  $E_{кулон}$  на границе раздела фаз**

Кроме того, заряды противоположного знака разных фаз взаимодействуют друг с другом и образуют внешнее кулоновское электрическое поле, называемое полем контактной разности потенциалов [4, 5] или полем Вольта-потенциала [8]. Независимо от геометрии формы фаз при

разных энергиях связи заряжается вся площадь поверхности каждой фазы, так как они образуют друг с другом электрическую емкость. Плотность распределения зарядов на поверхности фазы зависит от сил внутреннего отталкивания в фазе и сил притяжения их зарядами противоположного знака другой фазы. Силы притяжения и отталкивания зависят от расстояния между взаимодействующими зарядами. Эти расстояния определяются длинами силовых линий и значительно отличаются по величине для каждой пары элементарных участков.

Наибольшая плотность зарядов образуется на границе фаз, где расстояние между зарядами разных фаз определяется шириной зоны изменения энергии связи электрона в фазе. Ширина границы раздела определяется толщиной граничного слоя  $d_{\text{гран}}$ , на которой изменяется состав и электронная структура фаз, то есть единицами атомных слоев. Отношение плотностей зарядов на внешней поверхности фазы  $\sigma_{\text{внеш}}$  и на границе раздела  $\sigma_{\text{внутр}}$  (на внутренней поверхности) можно оценить с использованием формул (1) и (2) по отношению расстояний между "пластинами" элементарных емкостей  $\Delta S$ .

При условном размере длины силовой линии внешнего конденсатора  $d_{\text{внеш}} = 1 \text{ см}$  и толщине переходного слоя  $10 \text{ \AA}$  (для внутреннего конденсатора) отношение плотностей зарядов равно  $\sigma_{\text{внеш}} / \sigma_{\text{внутр}} \approx 10^{-7}$ . Практически весь перешедший заряд из фазы в фазу скапливается на границе раздела. Несмотря на такую разницу, электростатический потенциал любой точки одной фазы относительно любой точки другой фазы равен разности энергий связи электронов в фазах  $\Delta E = E_{\text{св } A} - E_{\text{св } B}$ . Это значит, что работа  $A_e$  по переносу электрона из фазы  $B$  в фазу  $A$  равна разности энергий связи электрона в фазах (рисунки 2, б)

$$A_e = E_{A_{\text{св}}} - E_{B_{\text{св}}} = e(U_1 - U_2) = e\varphi_1 - e\varphi_2. \quad (4)$$

Полный заряд контактного конденсатора зависит не только от напряжения и расстояния между пластинами, но и от диэлектрической постоянной промежутка между фазами. В контактном конденсаторе имеются два принципиально разных промежутка между электродами (в данном случае фазами), образующими потенциальный барьер для заряженных частиц: внешний воздушный промежуток и граница раздела между фазами. Потенциальным барьером для внешней поверхности является воздушный промежуток с диэлектрической постоянной вакуума  $\epsilon_0$ . Потенциальным барьером против разряда на внутренней границе является разница в энергиях связи электрона в фазах. Диэлектрическая постоянная границы раздела  $\epsilon_{\text{гран}}$  эксперименталь-

но не определялась, ее величина неизвестна. Так как она характеризует поляризуемость среды, то можно предположить, что поляризация внутренней среды металла из-за подвижности электронов значительно выше даже поляризации сегнетоэлектриков. Однако на атомно-размерном пространстве на границе раздела, в котором отсутствуют свободные электроны, поляризация обусловливается только полевой средой ионов остатков кристаллической решетки. На наноразмерном уровне в металлах при отсутствии действия свободных и связанных валентных электронов диэлектрическая проницаемость должна быть как в вакууме. Из-за наличия полей в межатомном пространстве токи смещения должны быть больше, чем в вакууме, и диэлектрическая проницаемость полевой среды может быть повышенной. В целом поляризация межатомного пространства между заряженными частицами должна быть существенно меньше, чем в макро-размерном пространстве внутри диэлектриков, имеющих связанные диполизуемые заряды. Полная электрическая емкость есть сумма емкостей внешних поверхностей и границы раздела

$$C = C_{\text{внеш}} + C_{\text{гран}} = \int_{S_{\text{внеш}}} \epsilon_{\text{внеш}} \epsilon_0 \Delta S_{\text{внеш}}(x_1, y_1, z_1) / d_{\text{внеш}}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) dS_1 + \int_{S_{\text{гран}}} \epsilon_{\text{гран}} \epsilon_0 \Delta S_{\text{гран}}(x_1, y_1, z_1) / d_{\text{гран}}(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) dS. \quad (5)$$

Вследствие большой разницы в средних расстояниях между  $d_{\text{внеш}}$  и  $d_{\text{гран}}$  величины внешней и граничной емкостей  $C_{\text{внеш}}$  и  $C_{\text{гран}}$  существенно разные. Удельная емкость границы раздела при  $d_{\text{гран}} = 1 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{\text{гран}} = 1$  и  $S = 1 \text{ см}^2$  составляет

$$C_{\text{гран}} = \epsilon_{\text{гран}} \epsilon_0 S / d_{\text{гран}} \approx 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-4} / 10^{-9} = 8.85 \cdot 10^{-7} \text{ Ф.}$$

Средняя удельная емкость внешней поверхности при  $\epsilon_{\text{внеш}} = 1$ ,  $S = 1 \text{ см}^2$ ,  $d_{\text{внеш}} = 1 \text{ см}$  равна

$$C_{\text{внеш}} \approx 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-4} / 10^{-2} = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ Ф.}$$

На первый взгляд даже при точных расчетах внешнюю емкость можно не принимать во внимание, так как ее величина меньше граничной в  $10^7$  раз. Однако она обладает важной особенностью, которая выражается "параллельностью" связи с граничной, большой емкостью  $C_{\text{гран}}$ . Электростатически заряженная емкость  $C_{\text{внеш}}$  создает внешнее электрическое поле. Несмотря на то, что она содержит малое количество заряда, ее невозможно разрядить при заряженном  $C_{\text{гран}}$ . Отбор заряда внешнего конденсатора нарушает зарядовое равновесие внутри проводника и приводит к перераспределению заряда между внешним и граничным конденсаторами по аналогии с сообщающимися сосудами.

Таким образом, для зарядки и разрядки внешнего конденсатора с малой емкостью при наличии в этой цепи граничных емкостей необ-

ходимо количество электрического заряда, достаточное для зарядки и внешней, и граничной емкостей. Величина требуемого заряда, как правило, на много порядков больше необходимой для заряда емкости внешнего конденсатора в отдельности. Фактически  $C_{\text{гран}}$  и  $C_{\text{внеш}}$  есть теоретические составляющие одной физической емкости. При этом удельная по площади емкость  $C_{\text{гран}}$  остается постоянной и не зависит от конфигурации контактирующих тел, а  $C_{\text{внеш}}$  – величина, изменяемая подбором  $\epsilon_{\text{внеш}}$  и  $d_{\text{внеш}}$ .

В ряде работ отмечается, что зарядо-обменные процессы представляют практический интерес в случае, если на пути движения зарядов может быть размещена нагрузка [9]. При зарядке  $C_{\text{гран}}$  электроны перемещаются на атомно-размерные расстояния  $d_{\text{гран}}$ , поэтому и вклад таких перемещений в формирование тока контура макроскопических размеров может представляться несущественным. Однако величины токов зарядки обоих конденсаторов  $C_{\text{внеш}}$  и  $C_{\text{гран}}$  определяются выражением

$$i = C dU / dt \quad (6)$$

независимо от пути движения зарядов, так как эта формула учитывает изменение потенциальной энергии заряда. Перемещение зарядов на границе раздела вызывает ток по всему контуру в соответствии с этим же выражением.

Для увеличения тока можно увеличить  $C_{\text{внеш}}$ . Это достигается формированием обычного конденсатора между внешними поверхностями фаз (рисунок 3), то есть уменьшением расстояния  $d$  между внешними поверхностями и размещением между ними диэлектрика 3 с возможно большей диэлектрической постоянной  $\epsilon$ .

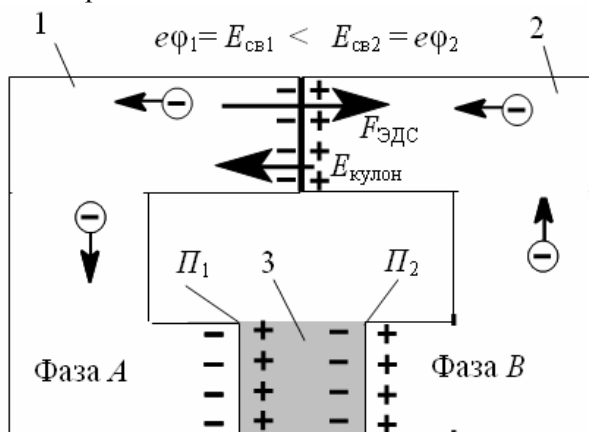


Рисунок 3 – Схема электрической емкости между контактирующими телами 1 (фаза А) и 2 (фаза В) с диэлектриком 3, образующим границы раздела П1 и П2

Так как при зарядке обоих конденсаторов  $C_{\text{внеш}}$  и  $C_{\text{гран}}$  электроны перемещаются в пределах от границы раздела с диэлектриком, то есть от внутренней поверхности П2 фазы В до внут-

ренней поверхности П1 фазы А, образующих емкость, то в любом сечении проводников может быть размещена нагрузка из любого электронного проводника. При этом контактная разность потенциалов (разность энергий связи электронов) между крайними фазами А и В остается неизменной [1, 3].

Перемещение электронов из фазы В в фазу А создает ток (непрерывный по контуру с током смещения в диэлектрике). Величина тока определяется концентрацией  $n$  и дрейфовой скоростью  $v_{\text{др}}$  носителей заряда (электронов)

$$j = e n v_{\text{др}} \quad (7)$$

В целом величина тока может быть определена по известной величине межфазной емкости и совершаемой работе при зарядке конденсатора в целом. Полное количество заряда конденсатора равно

$$q = C U \quad (8)$$

При переходе электронов через границу раздела освобождается энергия

$$A_q = q U, \quad (9)$$

которая расходуется на перемещение электронов, преодоление сопротивления проводников и зарядку конденсатора

$$A_q = I^2 R t + C U^2 \quad (10)$$

где  $I^2 R$  – тепловые потери. По формуле можно оценить среднюю величину тока заряда конденсатора, приняв время заряда равным постоянной времени системы (рисунок 3)  $\tau = R C$ , где  $R$  – сопротивление проводящей части,  $C$  – общая емкость системы [2]. По величине среднего тока можно оценить дрейфовую скорость электронов и среднюю длину перемещения электронов проводимости в объеме проводников за время зарядки конденсатора.

Дрейфовая скорость определяется подвижностью носителей заряда и разностью потенциалов на контуре, которая определяется разностью энергий связи и разностью потенциалов кулоновской зарядки тел 1 и 2. Увеличение противодействующего тока напряжения зарядки происходит по известному экспоненциальному закону, поэтому уменьшение тока также происходит по экспоненте.

Таким образом, два разнородных контактирующих материала образуют конденсатор, обладающий свободной энергией при нейтральных электродах. Разность потенциалов между нейтральными фазами (телами) на границе раздела обусловлена явлением электронного сродства, то есть способностью электрически нейтральных тел оказывать силовое воздействие на электрически заряженные частицы и совершать работу по их пространственному перемещению с изменением их энергетического состояния. Величина

разности потенциалов нейтральных тел  $\Delta U_{\text{нейтр}}$  может быть определена по величине тока в момент соединения нейтральных тел [12]. Она оценивается также кулоновской (зарядовой) разностью потенциалов, возникающей в результате перетекания заряда и полного прекращения тока зарядки, и определяется разностью энергий связи электронов в фазах

$$\Delta U_{\text{нейтр}} = IR = (E_{cв A} - E_{cв B}) / e = \Delta U_{\text{кулон}}. \quad (11)$$

В квантово-механическом выражении она равна разности работ выхода тел  $\Delta U = e\phi_1 - e\phi_2$ . Это напряжение существует при электрически нейтральных фазах в момент приведения фаз в контакт. После перераспределения зарядов система выделяет свободную энергию. Электрически заряженная емкость образует на границе раздела электростатическое кулоновское поле, противодействующее полю атомных потенциалов с разностью потенциалов, равной по величине разности энергий связи. Результирующая разность потенциалов на границе фаз в установившемся режиме равна нулю

$$U_{AB} = [(E_{Acв} - E_{Bcв}) - (e\phi_1 - e\phi_2)] / e = 0. \quad (12)$$

Такой результат следует из рассмотрения вопроса зарядообмена между двумя контактирующими телами на основе законов электростатики. Однако с точки зрения электронной теории твердого тела равенство (12) нельзя считать корректным, так как величина потенциального барьера на границе раздела (на контакте) не приравнивается разности работ выхода поверхностей контактирующих фаз.

Работа выхода поверхности твердого тела разделена теоретически на составляющие: объемную и поверхностную или внутреннюю и внешнюю [4, 8, 9, 16]. Другими теоретическими составляющими являются химическая и электростатическая работы выхода, которые не равны предыдущим [8]. Считается, что при контакте тел потенциальный барьер на границе раздела не содержит поверхностную составляющую, так как свободная поверхность, граничащая с вакуумом, отсутствует [9]. В связи с этим возникла неопределенность по определению величины разности потенциалов на границе раздела между фазами. При отсутствии поверхностных составляющих работы выхода разность потенциалов между фазами на границе раздела должна определяться разностями либо объемных составляющих работ выхода, либо химических потенциалов. Для уточнения этого противоречия рассмотрим исходные определения, используемые в литературе.

В основе потенциалов любых межфазных границ лежит скачок потенциала на границе твердого тела с вакуумом. Этот скачок называют

электростатическим потенциалом внутри фазы. Его величина определяется работой по переносу заряда из бесконечности внутрь фазы и называется также гальвани-потенциалом или внутренним потенциалом [8, 9]. Она обозначается  $\phi$  или  $g$  и равна  $g = \psi + \chi$ , где  $\psi$  – внешний потенциал (вольта-потенциал), то есть работа по переносу заряда из бесконечности во внешнюю точку поверхности,  $\chi$  – скачок потенциала на поверхности, то есть работа по переносу заряда с поверхности через межфазную границу внутрь фазы. Так как символом  $\phi$  обозначается работа выхода, то далее для гальвани-потенциала пользуемся обозначением  $g$ . Наряду с  $g$  используется также обозначение  $\epsilon$ . "При переносе заряда из бесконечно удаленной точки в вакууме в фазу вещества работа  $g$  (внутренний потенциал фазы) будет складываться, во-первых, из работы по переносу заряда на внешнюю точку на поверхности, соответствующей вольта-потенциалу  $\psi$ , во-вторых, из работы переноса заряда через межфазную границу внутрь фазы, определяемой скачком потенциала на поверхности  $\chi$ ". [8, 9]. Надо заметить, что согласно физике поверхности для границы "металл-вакуум" гальвани-потенциалом  $g$  (или  $\phi$ ) является внутренний потенциал.

Рассмотренные потенциалы отличаются от используемого в физической электронике понятия работы выхода  $e\phi$ , которую в физической химии Адамсон определяет как "работу удаления электрона с верхнего заполненного уровня в металле в некоторую внешнюю точку на поверхности" [8].

Разность электростатических потенциалов между фазами  $\Delta g$  принимается за работу по переносу заряженной частицы из фазы в фазу. Адамсон [8] считает, что в процессе переноса пробный заряд (в том числе электрон) не сохраняет свою индивидуальность, неизменность. При переносе затрачивается также химическая работа, связанная с силами Ван-дер-Ваальса, обменными силами, силами изображения и т.д. Поэтому работа по переносу заряда через границу с вакуумом характеризуется электрохимическим потенциалом  $\mu_{\text{эХ}}$ , который разделяют на химическую работу  $\mu$  (химический потенциал) и электростатическую работу ( $z e g$ ), то есть  $\mu_{\text{эХ}} = \mu + z e g$  [8].

Понятие "гальвани-потенциал" в физике заимствовано из теории электролитов, в которой гальвани-потенциалом называют разность внутренних потенциалов контактирующих металла  $M$  и электролита  $L$   $g_M - g_L = g_{ML} = \epsilon$ . Эту величину в физической химии часто называют нернстовским потенциалом [9].

Гальвани-потенциалом Введенский [10] на-

зывает также межфазный скачок потенциала, который обозначает  $\Delta g_{ML}$ ; кроме того, он приравнивает его внутренней контактной разности потенциалов между фазами. Эта величина, пожалуй, самая сложная и ключевая в построении адекватной энергетической модели межфазной границы, физико-химической модели работы гальванической пары [1, 5–7, 9] и др.

Для границы металл-электролит гальванический потенциал имеет одинаковое обозначение с электродным потенциалом, хотя физический смысл ему придается иной. Под электродным потенциалом подразумевается также разность потенциалов между материалом электрода и водородным электродом, что равнозначно электродвижущей силе пары "электрод – водородный электрод" [8, 9].

Согласно термодинамике при контакте двух фаз  $A$  и  $B$  значения энергий Гиббса выравниваются  $G_{ЭХ}^A = G_{ЭХ}^B$  как в результате перехода заряженных частиц из фазы в фазу, так и перераспределения поверхностных зарядов [10, 11]. Если нет гетерогенных реакций, то есть состав не изменился, то равенство свободной энергии Гиббса приобретает условие фазового равновесия по всем  $i$ -компонентам  $\mu_{ЭХi}^A = \mu_{ЭХi}^B$  при

$$\mu_{ЭХi} = \mu_i + z_i e g_i = \mu_i + z_i e (\psi_i + \chi_i). \quad (13)$$

Тогда

$$\mu_i^A + z_i F g_i^A = \mu_i^B + z_i F g_i^B, \quad (14)$$

откуда разность химических потенциалов равна разности гальвани-потенциалов или по Стромбергу [12] скачок потенциала между фазами равен разности гальвани-потенциалов

$$\mu_i^A - \mu_i^B = + z_i F (g_i^A - g_i^B), \quad (15)$$

откуда следует

$$\Delta g_{AB} = (g_i^A - g_i^B) = (\mu_i^A - \mu_i^B) / (z F). \quad (16)$$

На примере контакта металлов Ag–Zn гальвани-потенциал определяется как

$$\Delta g_{Ag/Zn} = (g_i^{Ag} - g_i^{Zn}) = (\mu_i^{Ag} - \mu_i^{Zn}) / (z F). \quad (17)$$

Из этого результата следует, что разность потенциалов между фазами на границе раздела равна разности или гальвани-потенциалов, или химических потенциалов. Гальвани-потенциал, в свою очередь, есть сумма внешнего  $\psi$  и внутреннего  $\chi$  потенциалов. Химические потенциалы  $\mu$  и электростатические потенциалы (гальвани-потенциалы)  $g$  внутри фазы обусловлены строением фазы и являются исходными свойствами фазы. Вольта-потенциал есть следствие контактного взаимодействия разных фаз, то есть свойство системы фаз. Как отметил Адамсон [8], измерениям доступны из многообразия потенциальных характеристик и их составляющих только работа выхода и вольта-потенциал. Остальные введены для построения теоретических моделей и принципиально не измеряемы. Например, ни-

как нельзя отделить химический потенциал от электростатической составляющей. Кроме того, использование понятия "химического потенциала" для описания поведения электрона без уточнения физического, а точнее химического содержания, в теорию вносится либо погрешность, либо неопределенность. В согласовании нуждаются и определения работы выхода с гальваническим потенциалом, а также с теоретическими составляющими работы выхода. Наибольшие противоречия возникают при определении контактной разности потенциалов на межфазной границе из-за вычета из измеряемой величины (работы выхода) неизмеряемой величины (поверхностной составляющей). В результате остается разность химических потенциалов двух фаз – величина экспериментально неопределяемая и применительно к электронам некорректная. Химические связи электрона с фазой можно только условно описать связями, оставшимися после мысленного удаления электростатической составляющей. Это могут быть спиновое, обменное взаимодействие, но они небольшие по величине. В теоретических моделях такие "подробности" не уточняются, а химический потенциал применительно к электрону наделяется неопределенным содержанием. Химический потенциал исходно введен в теорию для описания взаимодействия атомов и ионов с твердым телом [9–12]. Использование этой характеристики для описания поведения электрона без дополнительных уточнений его содержания вносит неопределенность в результат теории. В литературе не встречаются даже теоретические составляющие энергии связи свободного электрона с твердым телом, которые можно было представить в виде химического потенциала и которые вносили бы необходимую долю энергии.

Надо также отметить, что при определении внутренней контактной разности потенциалов используется квантово-механическая модель работы выхода [4, 12], а именно, зонная модель твердого тела. В зонной модели измеряемых величин недостаточно. Кинетические и потенциальные энергии практически остаются недоступными для экспериментального определения. Достоверность численных расчетов всех характеристик зонной модели остается неопределенной. Уместно предположить, что рассмотренное противоречие имеет теоретический характер, то есть возникло из не вполне адекватных теоретических представлений. В частности, существенный вклад в расхождение результатов теории о внутренней КРП с электростатикой вносит неопределенность в измеряемых величинах работы выхода разными методами.

Возможность измерения КРП, то есть заряд-

ки тел, и исходной разности потенциалов, а точнее энергий связи электронов [13–15], позволяет считать использование равенства (12) для определения зарядовых и энергетических процессов на межфазной границе более корректным. Из этого равенства следует, что внутренняя контактная разность потенциалов равна внешней. Такой вывод согласуется с законами электростатики.

**Выводы.** 1. Контактный конденсатор с электродами из разных материалов обладает свободной энергией («заряжен») при нейтральных электродах. 2. Кулоновская разность потенциалов на границе раздела после приведения электродов в контакт равна нормированной разности энергий связи электронов в электродах.

Вследствие важности вопроса о величине внутренней КРП и соответственно теории контактного конденсатора целесообразно провести анализ связи теории и особенностей измерений работы выхода и разных поверхностных потенциалов. Рассмотренная особенность контактного конденсатора оказывает влияние на работу электрических цепей, содержащих границы раздела с потенциальными барьерами. Такими являются цепи с контактами металл-полупроводник, металл-электролит, металл-металл. Рассмотренные конденсаторы большое влияние оказывают на работу гальванических и топливных элементов, термоэлектрических преобразователей и электронных устройств, действие которых основано на использовании гетероструктур.

В низкоразмерных системах [3] характер барьерной емкости гетероструктур приобретает ступенчато изменяющийся характер как пространственно, так и по энергиям электронов. Это свидетельствует о том, что энергия связи электронов преимущественно определяется характером взаимодействия с конкретными атомами. Характеристические взаимодействия электронов и соответственно значения межатомных энергий связи в низкоразмерных структурах преобладают над коллективными взаимодействиями.

### Библиографический список

1. Фриш С.Э., Тиморева А.В. Курс общей физики. Т.2. – М.: ГИФМЛ, 1958. – 509 с.
2. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. Электромагнитное поле. – М.: Высшая школа, 1978. – 231 с.
3. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники / учебное пособие. – Новосибирск: Изд. НГТУ, 2000. – 332 с.
4. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. – М.: Наука, 1966. – 564 с.
5. Царев Б.М. Контактная разность потенциалов. – М.–Л.: ГИТТЛ, 1949. – 171 с.
6. Большанина М.А. Электрические явления в контактах металлов. – Томск: ТГУ, 1975.
7. Матосов М.В. Физика работы выхода электрона. – М.: МАИ, 1989. – 176 с.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхности / пер. с англ. под ред. З.М. Зорина, В.М. Муллера. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
9. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / учебник для студ. хим. и химико-техн. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1975. – 568 с.
10. Введенский А.В. Равновесные электродные потенциалы, потенциометрия // Соросов. образов. журн. 2000. – Т.6. – N10 (59). – С. 50–59.
11. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / учеб. для хим. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 2003. – 527 с.
12. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. / пер. с англ. под ред. Г.С.Жданова. – М.–Л.: ГИТТЛ, 1949. – 736 с.
13. Аристархова А.А., Волков С.С., Николин С.В., Кочуров А.А. Экспериментальное исследование процесса образования контактной разности потенциалов // Вестник РГРТА, 2000. – Вып.7. – С. 99–101.
14. Волков С.С., Николин С.В. Физические и аппаратные особенности измерения контактной разности потенциалов методом задерживающего потенциала / В сб.: Электроника. Межвуз. сборник научн. трудов. – Рязань: РГРТУ, 2006. – С. 56–63.
15. Волков С.С., Николин С.В., Шевченко Н.П. Расчет зарядовой емкости гальванического элемента // Электроника. Межвуз. сборник научн. трудов. – Рязань: РГРТА, 2005. – С. 72–77.
16. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 338 с.