

УДК 532.517.013.4 : 537.2

К ТЕОРИИ ЖИДКОСТНОГО МИКРОДИОДА¹*Демёхин Е. А.², Барышев М. Г.³, Горбачева Е. В.⁴, Франц Е. А.⁵*

TO THE THEORY OF THE LIQUID MICRODIODE

Demekhin E. A., Baryshev M. G., Gorbacheva E. V., Frantz E. A.

A method of electric current rectification in liquid micro-nanodiodes is considered. Unlike semiconductor diodes, the liquid one is easy to integrate into chip-on-lab devices. The microdiode consists of two tubes of nano- or micro-sizes with different diameters, filled with two liquids with different dielectric permeabilities and diffusion coefficients. The ends of the tubes are electrodes for periodically changing drop of potential, and ions of some substance are charge carriers in the tubes. The process is described by one-dimensional nonsteady Nernst–Planck–Poisson system which obeys the correspondent boundary conditions. A simple analytical solution is obtained under the assumption of small double ion layers and slowness of the process. This simple solution clarifies the physics of liquid rectification.

Keywords: micro-nano diodes, electrolyte, Nernst–Planck–Poisson system, electroneutral diffusion layer, double ion layer.

Введение

Идеи выпрямления тока в растворе электролита были выдвинуты более пятидесяти лет назад. Наблюдения о сходстве переноса заряда в полупроводниках и в водных растворах электролитов послужили мотивацией простых экспериментов с электрическими мембранами [1]. С развитием нанотехнологий появилась возможность интегрирования микронанодиодов, как и многих других устройств разделения, смешивания и т.д., на чипе, занимающем обычно площадь порядка 1 см^2 . Кроме того, было обнаружено сходство с биологическими мембранами.

Вышеуказанное послужило причиной разработки микро- и нано-насосов различных конструкций. Вей и соавторы [2], используя асимметричные кварцевые наноэлектроды, наблюдали выпрямление тока. В работах [3, 4] исследовалось влияние неоднородности поверхностного заряда в симметричных наноканалах на перенос заряда ионами.

В исследованиях Сайви [5] использовались электроды в форме конической поры микронного размера с рядом малых отверстий порядка десятков нанометров и больших отверстий в несколько сотен нанометров. При этом распределение концентраций в электролите могло быть неоднородным. Юнг и др. [6] сообщили об эффекте выпрямления тока в случае специальной сложной геометрии наноканала (т.н. форма наперстка). Не останавливаясь на деталях устройства, следует отметить геометрическую симметрию электродов и асимметрию в области, занятой электролитом. В недавних работах Йосифона и Чэнга [7, 8] рассматривались каналы, расширяющиеся от одного электрода к другому, при этом использовалась как одна наноцель, так и система наноцелей.

По существу явление выпрямления тока обусловлено геометрической асимметрией устройств вне зависимости от того, применялась ли одна щель или их система. При инженерном проектировании жидкостных выпря-

¹Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (12-08-00924-а, 11-08-00480-а).

²Демёхин Евгений Афанасьевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры вычислительной математики и информатики Кубанского государственного университета; e-mail: edemekhi@gmail.com.

³Барышев Михаил Геннадьевич, д-р биол. наук, профессор кафедры радиофизики и радиоэкологии Кубанского государственного университета; e-mail: science-prp@kubsu.ru.

⁴Горбачева Екатерина Витальевна, магистрант кафедры математического моделирования Кубанского государственного университета; e-mail: katya1911@list.ru.

⁵Франц Елизавета Александровна, магистрант кафедры математического моделирования Кубанского государственного университета; e-mail: gandizel@mail.ru.

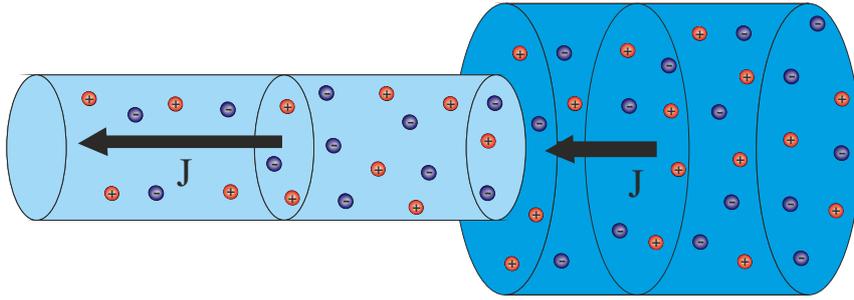


Рис. 1

мителей тока конкретная конструкция зависит от того, в какой лаборатории на чипе будет использоваться данный диод. Перечисленные работы связывает тот факт, что эффект выпрямления наблюдается только при наличии в системе того или иного вида асимметрии. Все эти работы являются экспериментальными. Аналитические или численные исследования явления выпрямления практически отсутствуют.

В данной работе предложена простая схема выпрямляющего устройства, состоящего из двух микроканалов с разной геометрией, заполненных жидкостями с различными диэлектрическими проницаемостями и коэффициентами диффузии, следовательно, обладающего разными видами асимметрии. Микроканалы заполнены электролитом. Исследуемые процессы описываются системой уравнений Нернста–Планка–Пуассона с соответствующими краевыми условиями. Если влиянием двойных ионных слоев в окрестностях электродов и поверхности раздела фаз можно пренебречь, следовательно, диффузионная квазинейтральная область занимает весь канал, задачу можно существенно упростить задачу. Если также считать процесс изменения разности потенциала медленным, то решение удастся найти в весьма простой форме. Хотя при этом не рассматривается влияние на процесс многих параметров и решение справедливо только в узком диапазоне управляющих параметров системы, упрощенное решение может быть легко проанализировано и проинтерпретировано физически. Для нахождения решения был применен метод, подробно изложенный у Пробштейна в [9].

1. Постановка задачи

Схематически устройство изображено на рис. 1, оно состоит из двух тонких трубок с разными площадями поперечного сечения

\tilde{A}_1 , \tilde{A}_2 , заполненных двумя жидкостями с коэффициентами диффузии \tilde{D}_1 и \tilde{D}_2 и различными диэлектрическими проницаемостями $\tilde{\varepsilon}_1$, $\tilde{\varepsilon}_2$. В обеих жидкостях предполагается наличие ионов, являющихся носителями заряда. Стенки трубок электрически изолированы, на концах расположены электроды, разность напряжения на которых меняется по синусоидальному закону $\pm \frac{1}{2} \Delta \tilde{V} \cos \tilde{\omega} \tilde{t}$, где $\Delta \tilde{V}$ — разность потенциалов, $\tilde{\omega}$ — частота. Тильда указывает на размерную величину, а ее отсутствие — на безразмерную.

Валентность обоих типов ионов полагается равной единице, а коэффициенты диффузии катионов и анионов полагаются равными $\tilde{D}_1^+ = \tilde{D}_1^- = \tilde{D}_1$. Тогда уравнения переноса для концентрации положительных и отрицательных ионов \tilde{c}^\pm и уравнение Пуассона для электрического потенциала $\tilde{\Phi}$ для первой жидкости в области $-\tilde{L}_1 < \tilde{y} < 0$ имеют вид

$$\frac{\partial \tilde{c}^\pm}{\partial \tilde{t}} = \pm \frac{\tilde{D}_1 \tilde{F}}{\tilde{R} \tilde{T}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{c}^\pm \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \right) + \tilde{D}_1 \frac{\partial^2 \tilde{c}^\pm}{\partial \tilde{y}^2}, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}^2} = \frac{\tilde{F}}{\tilde{\varepsilon}_1} (\tilde{c}^- - \tilde{c}^+). \quad (1.2)$$

Здесь \tilde{F} , \tilde{R} — постоянная Фарадея и газовая постоянная, \tilde{T} — температура в градусах Кельвина.

Уравнения переноса для концентрации положительных и отрицательных ионов \tilde{c}^\pm и уравнение Пуассона для электрического потенциала $\tilde{\Phi}$ для второй жидкости при тех же допущениях в области $0 < \tilde{y} < \tilde{L}_2$ запишутся аналогично

$$\frac{\partial \tilde{s}^\pm}{\partial \tilde{t}} = \pm \frac{\tilde{D}_2 \tilde{F}}{\tilde{R} \tilde{T}} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left(\tilde{s}^\pm \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} \right) + \tilde{D}_2 \frac{\partial^2 \tilde{s}^\pm}{\partial \tilde{y}^2}, \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}^2} = \frac{\tilde{F}}{\tilde{\varepsilon}_2} (\tilde{s}^- - \tilde{s}^+). \quad (1.4)$$

На поверхности раздела фаз $\tilde{y} = 0$ концентрации катионов и анионов, их потоки и потенциал считаются непрерывными, а напряженности поля связаны через диэлектрические проницаемости среды с учетом поверхностной плотности заряда $\tilde{\sigma}$

$$\tilde{c}^{\pm} = \tilde{s}^{\pm}, \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{D}_1 \tilde{A}_1 \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{c}^{\pm} \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \pm \tilde{D}_1 \tilde{A}_1 \frac{\partial \tilde{c}^{\pm}}{\partial \tilde{y}} &= \\ &= \frac{\tilde{D}_2 \tilde{A}_2 \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{s}^{\pm} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} \pm \tilde{A}_2 \tilde{D}_2 \frac{\partial \tilde{s}^{\pm}}{\partial \tilde{y}}, \end{aligned} \quad (1.6)$$

$$\tilde{\Phi} = \tilde{\varphi}, \quad \tilde{\varepsilon}_1 \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} = \tilde{\varepsilon}_2 \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{\sigma}. \quad (1.7)$$

Ниже будут сформулированы граничные условия для рассматриваемой задачи, основанные на моделях двойного ионного слоя [9, 10]. Условие для потенциала запишем, принимая во внимание наличие неподвижного заряженного слоя Штерна [11] с разностью потенциала $\Delta\tilde{\Phi}$ между электролитом и электродом. Далее при условии, что анионы не адсорбируются на поверхности анода, запишем условие отсутствия потока отрицательных ионов на обоих электродах

$$\begin{aligned} \tilde{y} = -\tilde{L}_1 : \quad \tilde{\Phi} &= -\frac{\Delta\tilde{V}}{2} \cos \tilde{\omega}\tilde{t} - \Delta\tilde{\Phi}, \\ -\frac{\tilde{F}\tilde{c}^-}{\tilde{R}\tilde{T}} \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial \tilde{c}^-}{\partial \tilde{y}} &= 0, \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \tilde{y} = \tilde{L}_2 : \quad \tilde{\varphi} &= +\frac{\Delta\tilde{V}}{2} \cos \tilde{\omega}\tilde{t} - \Delta\tilde{\Phi}, \\ -\frac{\tilde{F}\tilde{s}^-}{\tilde{R}\tilde{T}} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial \tilde{s}^-}{\partial \tilde{y}} &= 0. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Оставшаяся пара краевых условий относится к потоку катионов. Пусть на электродах происходит реакция с некоторой скоростью \tilde{Q} , когда положительные ионы принимают электроны, становясь электронейтральными молекулами, либо молекулы отдают электрон, становясь ионами. В итоге получим последние два граничные условия

$$\begin{aligned} \tilde{y} = -\tilde{L}_1 : \quad \frac{\tilde{F}\tilde{D}_1}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{c}^+ \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{D}_1 \frac{\partial \tilde{c}^+}{\partial \tilde{y}} &= \\ &= \tilde{Q}(\tilde{c}^+, \Delta\tilde{\Phi}), \end{aligned} \quad (1.10)$$

$$\begin{aligned} \tilde{y} = \tilde{L}_2 : \quad -\frac{\tilde{F}\tilde{D}_2}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{s}^+ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} - \tilde{D}_2 \frac{\partial \tilde{s}^+}{\partial \tilde{y}} &= \\ &= \tilde{Q}(\tilde{s}^+, \Delta\tilde{\Phi}). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Система краевых условий замыкается, если определены зависимости скорости реакции и падения потенциала в слое Штерна от параметров задачи. Скорость реакции \tilde{Q} в пределе разбавленного электролита задается зависимостью Аррениуса в форме, примененной в [13], и предполагается зависящей только от концентрации катионов и падения потенциала в слое Штерна

$$\begin{aligned} \tilde{Q}(\tilde{c}^+, \Delta\tilde{\Phi}) &= \tilde{k}_c \cdot \tilde{c}^+ \exp\left(-\frac{\alpha_c \tilde{F} \Delta\tilde{\Phi}}{\tilde{R}\tilde{T}}\right) - \\ &- \tilde{k}_a \tilde{c}_M \exp\left(\frac{\alpha_a \tilde{F} \Delta\tilde{\Phi}}{\tilde{R}\tilde{T}}\right), \end{aligned} \quad (1.12)$$

где \tilde{k}_c и \tilde{k}_a — постоянные для катодной и анодной реакций, м/с; \tilde{c}_M — постоянная, имеющая размерность концентрации ионов; α_c и α_a безразмерные коэффициенты переноса для катодных и анодных реакций соответственно. Соотношение (1.12) записано для левого электрода, аналогичное условие предполагается для правого электрода. Для потенциала Штерна принимаем простую формулу $\Delta\tilde{\Phi} = -\tilde{\lambda}_S \partial \tilde{\Phi} / \partial \tilde{y}$ [12], где величина $\tilde{\lambda}_S$, имеющая размерность длины, является мерой электрической емкости слоя Штерна. В итоге условия на потенциал принимают следующий вид:

$$\tilde{y} = -\tilde{L}_1 : \quad \tilde{\Phi} = -\frac{\Delta\tilde{V}}{2} \cos \tilde{\omega}\tilde{t} + \tilde{\lambda}_S \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}}, \quad (1.13)$$

$$\tilde{y} = \tilde{L}_2 : \quad \tilde{\varphi} = \frac{\Delta\tilde{V}}{2} \cos \tilde{\omega}\tilde{t} - \tilde{\lambda}_S \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}}.$$

В начальный момент времени $\tilde{t} = \tilde{t}_0$ полагаем раствор нейтральным с некоторой равновесной концентрацией ионов, $\tilde{c}^{\pm} = \tilde{c}_0$, $\tilde{s}^{\pm} = \tilde{c}_0$

$$\tilde{t} = 0, \quad \tilde{c}^+ = \tilde{c}_0, \quad \tilde{c}^- = \tilde{c}_0. \quad (1.14)$$

При этом должно выполняться условие сохранения количества анионов во всем объеме устройства

$$\begin{aligned} \tilde{A}_1 \int_{-\tilde{L}_1}^0 \tilde{c}^- d\tilde{y} + \tilde{A}_2 \int_0^{\tilde{L}_2} \tilde{s}^- d\tilde{y} &= \\ &= \tilde{c}_0 (\tilde{A}_1 \tilde{L}_1 + \tilde{A}_2 \tilde{L}_2). \end{aligned} \quad (1.15)$$

Плотность электрического тока на поверхности $\tilde{y} = \tilde{L}_2$ определим как

$$\tilde{j} = \frac{\tilde{D}_2 \tilde{F}^2}{\tilde{R} \tilde{T}} \tilde{s}^+ \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{D}_2 \tilde{F} \frac{\partial \tilde{s}^+}{\partial \tilde{y}}. \quad (1.16)$$

2. Безразмерный вид и параметры задачи

Система уравнений приводится к безразмерному виду отнесением электрического потенциала к термическому потенциалу $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R} \tilde{T} / \tilde{F}$, концентраций — к начальной концентрации \tilde{c}_0 . Характерные размеры для двух жидкостей принимаются различными: \tilde{L}_1 и \tilde{L}_2 .

Длины Дебая в силу разной диэлектрической проницаемости оказываются разными в двух средах и равны, соответственно

$$\tilde{\lambda}_D^{(1)} = \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_1 \tilde{\Phi}_0}{\tilde{F} \tilde{c}_0} \right)^{1/2}, \quad \tilde{\lambda}_D^{(2)} = \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2 \tilde{\Phi}_0}{\tilde{F} \tilde{c}_0} \right)^{1/2}.$$

В безразмерном виде для области $-1 < y < 0$, занимаемой первой жидкостью, система Нернста-Планка-Пуассона принимает следующий вид:

$$\Lambda_1 \frac{\partial c^\pm}{\partial t} = \pm \frac{\partial}{\partial y} \left(c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 c^\pm}{\partial y^2}, \quad (2.1)$$

$$\nu_1^2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = c^- - c^+. \quad (2.2)$$

Те же уравнения для второй жидкости в области $0 < y < 1$ запишутся

$$\Lambda_2 \frac{\partial s^\pm}{\partial t} = \pm \frac{\partial}{\partial y} \left(s^\pm \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 s^\pm}{\partial y^2}, \quad (2.3)$$

$$\nu_2^2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = s^- - s^+, \quad (2.4)$$

где $\nu_{1,2} = \tilde{\lambda}_D^{(1,2)} / \tilde{L}_{1,2}$ — числа Дебая в первой и второй микротрубках.

Краевые условия при $y = 0$ примут вид

$$c^\pm = s^\pm, \quad (2.5)$$

$$c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial y} \pm \frac{\partial c^\pm}{\partial y} = \alpha \left(s^\pm \frac{\partial \varphi}{\partial y} \pm \frac{\partial s^\pm}{\partial y} \right), \quad (2.6)$$

$$\Phi = \varphi, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y} = \beta \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \sigma. \quad (2.7)$$

На поверхности электродов $y = -1$ и $y = 1$ ставятся краевые условия

$$\begin{aligned} y = -1: \quad \Phi &= -\frac{\Delta V}{2} \cos t + \delta_1 \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \\ -c^- \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^-}{\partial y} &= 0, \\ \Delta \Phi &= -\delta_1 \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^+}{\partial y} = k_1 c^+ \exp(-\alpha_c \Delta \Phi) - k_2 \exp(\alpha_a \Delta \Phi); \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} y = 1: \quad \varphi &= \frac{\Delta V}{2} \cos t - \delta_2 \nu_2 \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \\ -s^- \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial s^-}{\partial y} &= 0, \\ \Delta \Phi &= \delta_2 \nu_2 \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} -s^+ \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial s^+}{\partial y} &= k_1 c^+ \exp(-\alpha_c \Delta \Phi) - \\ &- k_2 \exp(\alpha_a \Delta \Phi). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Интегральное условие сохранения анионов принимает вид

$$\gamma \int_{-1}^0 c^- dy + (1 - \gamma) \int_0^1 s^- dy = 1. \quad (2.12)$$

Плотность тока при $y = 1$ будет определяться как

$$j = s^+ \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial s^+}{\partial y}. \quad (2.13)$$

Система описывается следующим набором безразмерных параметров:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\tilde{D}_2 \tilde{L}_1 \tilde{A}_2}{\tilde{D}_1 \tilde{L}_2 \tilde{A}_1}, \quad \beta = \frac{\tilde{\varepsilon}_2 \tilde{L}_1}{\tilde{\varepsilon}_1 \tilde{L}_2}, \\ \gamma &= \frac{\tilde{A}_1 \tilde{L}_1}{\tilde{A}_1 \tilde{L}_1 + \tilde{A}_2 \tilde{L}_2}, \\ \Lambda_1 &= \frac{\tilde{\omega} \tilde{L}_1^2}{\tilde{D}_1}, \quad \Lambda_2 = \frac{\tilde{\omega} \tilde{L}_2^2}{\tilde{D}_2}, \\ \nu_1 &= \frac{\tilde{\lambda}_D^{(1)}}{\tilde{L}_1}, \quad \nu_2 = \frac{\tilde{\lambda}_D^{(2)}}{\tilde{L}_2}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\delta_1 = \frac{\tilde{\lambda}_S^{(1)}}{\tilde{\lambda}_D^{(1)}}, \quad \delta_2 = \frac{\tilde{\lambda}_S^{(2)}}{\tilde{\lambda}_D^{(2)}},$$

$$\sigma = \frac{\tilde{\sigma}\tilde{L}_1}{\tilde{\varepsilon}_1\tilde{\Phi}_0}, \quad k_1 = \frac{\tilde{k}_c\tilde{L}_1}{\tilde{D}_1}, \quad k_2 = \frac{\tilde{k}_a\tilde{L}_1}{\tilde{D}_1} \frac{\tilde{c}_M}{\tilde{c}_0}.$$

Для одновалентных реакций $\alpha_c \approx \alpha_a \approx \frac{1}{2}$, поэтому они не вошли в число параметров.

3. Аналитическое решение

Решение задачи в полной постановке в широком диапазоне параметров возможно только численно. Такое решение даст исчерпывающую информацию о поведении системы. Перед этим было бы весьма полезно найти простое аналитическое решение для некоторых предельных случаев, способствующее пониманию задачи.

Рассмотрим предельный случай: а) $\nu_1, \nu_2 \rightarrow 0$, б) $\Lambda_1, \Lambda_2 \rightarrow 0$. Первое предположение означает, что длины двойных ионных слоев малы по сравнению с характерными геометрическими размерами задачи, а так как порядок длины слоя Дебая составляет $10^{-8} \div 10^{-7}$ м, значит, можно ограничиться микронными размерами устройства. Внутренняя характерная частота системы составляет порядка $\tilde{D}_1/\tilde{L}_1^2$ и $\tilde{D}_2/\tilde{L}_2^2$. Принимая $\tilde{L}_{1,2}$ порядка $10^{-6} \div 10^{-5}$ м и $\tilde{D}_{1,2}$ порядка 10^{-8} м²/с, приходим к выводу, что условие б) эквивалентно тому, что размерная частота должна быть намного меньше $1 \div 100$ Гц.

При выполнении условия а) из уравнений Пуассона (2.2) и (2.4) следует электронейтральность раствора, $c^+ = c^- = c$, $s^+ = s^- = s$. Выполнение второго условия позволяет считать процесс квазистационарным, когда производными по времени в уравнениях переноса (2.1), (2.3) можно пренебречь. Далее эти уравнения могут быть один раз проинтегрированы и с учетом краевых условий непроницаемости электродов для анионов. Упрощенная система уравнений и краевых условий принимает следующий вид:

$$-1 < y < 0 :$$

$$c \frac{d\Phi}{dy} + \frac{dc}{dy} = j_1, \quad -c \frac{d\Phi}{dy} + \frac{dc}{dy} = 0, \quad (3.1)$$

$$0 < y < 1 :$$

$$s \frac{d\varphi}{dy} + \frac{ds}{dy} = j_2, \quad -s \frac{d\varphi}{dy} + \frac{ds}{dy} = 0, \quad (3.2)$$

$$y = 0 :$$

$$c \frac{d\Phi}{dy} + \frac{dc}{dy} = \alpha \left(s \frac{d\varphi}{dy} + \frac{ds}{dy} \right), \quad (3.3)$$

$$\Phi = \varphi,$$

$$\gamma \int_{-1}^0 c dy + (1 - \gamma) \int_0^1 s dy = 1. \quad (3.4)$$

Константы интегрирования, имеющие физический смысл плотностей тока j_1 и j_2 соответственно, в первом и втором микроканалах. К уравнениям нужно добавить условие, что разность потенциала между электродами равна $\Delta V \cos t$.

Порядок системы уравнений по Φ и φ при этом понижается и некоторые из краевых условий необходимо опустить. Этот факт требует пояснений. Наиболее важным оказывается отказ от учета уравнений Аррениуса реакции на электродах (2.9), (2.11). Это возможно в том случае, когда катионы достаточно быстро подходят или покидают окрестность электродов и скорость их подхода определяется диффузионным слоем [9]. В таком случае учет реакций и описывающих их уравнений Аррениуса отвечает за создание тонких двойных ионных слоев около электродов, где нарушается условие электронейтральности. Для предельных токов возможно более сложное устройство зоны пространственного заряда, когда пространственный заряд глубоко проникает в диффузионную зону. Описание этого режима, а также более сложного режима сверхпредельных токов можно найти в [14]. Учет нестационарности приведет к другим эффектам, не рассматриваемым в данной модели. Для окончательной проверки справедливости гипотез а) и б) для различных значений параметров требуется решение полной системы уравнений (2.1)–(2.13).

Другим упрощением является отказ от учета второго краевого условия (2.7). Это условие ответственно за создание двойных ионных слоев в окрестности поверхности раздела фаз. Интересным является тот факт, что при этом опускается влияние диэлектрических проницаемостей и поверхностного заряда. Все вышеуказанные неучтенные факторы начинают играть важную роль при нано-размерах диода. При этом ожидается весьма интересное и неожиданное поведение системы.

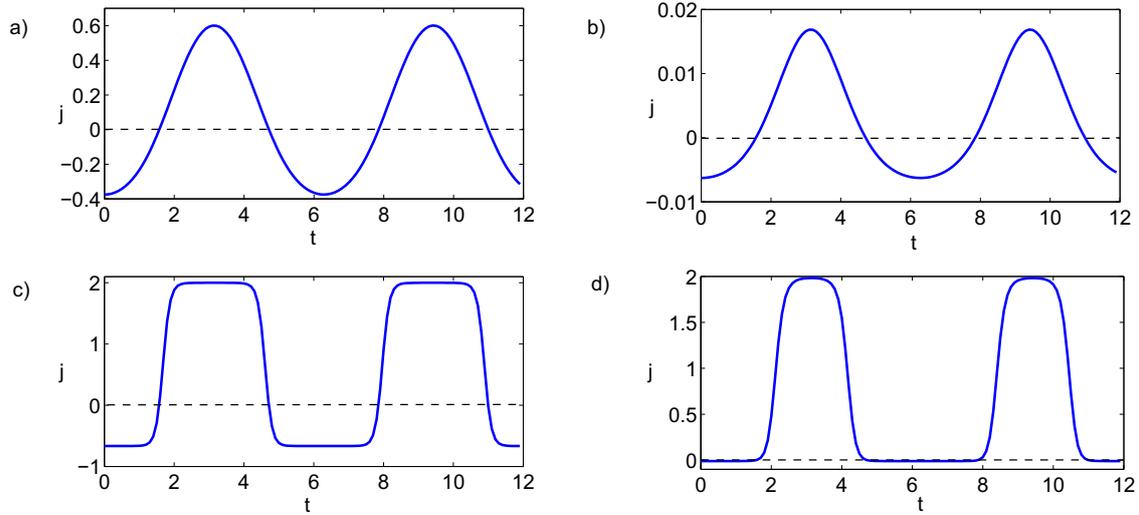


Рис. 2

Решение уравнений (3.1) и (3.2) нетрудно получить в виде

$$c = \frac{j_1}{2}(y + y_1), \quad \Phi = \ln(y + y_1),$$

$$s = \frac{j_2}{2}(y + y_2), \quad \varphi = \ln A(y + y_2). \quad (3.5)$$

Решение содержит пять неизвестных j_1 , j_2 , y_1 , y_2 , A , которые могут быть найдены из краевых условий непрерывности концентрации, потока ионов и потенциала: $j_1 y_1 = j_2 y_2$, $j_1 = \alpha j_2$ и $y_1 = A y_2$. Подставляя эти соотношения в уравнение баланса ионов (3.4), получим

$$\gamma \frac{j_1}{4}(y + y_1)^2 \Big|_{-1}^0 + (1 - \gamma) \frac{j_2}{4} A(y + y_2)^2 \Big|_0^1 = 1.$$

Разрешая четыре уравнения с четырьмя неизвестным, найдем простую зависимость для вольт-амперной характеристики

$$\frac{j_{lim}}{j_1} = -\frac{\gamma}{2} + \frac{1}{2\alpha} - \frac{\gamma}{2\alpha} + \frac{\alpha e^{\Delta V \cos(t)} + 1}{\alpha e^{\Delta V \cos(t)} - \alpha},$$

$$j_2 = \frac{1}{\alpha} j_1. \quad (3.6)$$

Здесь $j_{lim} = 2$.

На рис. 2 приведена зависимость тока j_2 от времени при фиксированном значении $\gamma = 1/100$ и (а) $\Delta V = 1$, $\alpha = 1$, (б) $\Delta V = 1$, $\alpha = 100$, (с) $\Delta V = 10$, $\alpha = 1$, (д) $\Delta V = 1$, $\alpha = 100$. Рис. 2 дает представление о зависимости степени выпрямления от параметров задачи. При малом значении ΔV увеличение

параметра α не дает выпрямляющего эффекта, наблюдается только нелинейное искажение сигнала. Как видно из нижних рисунков (с) и (д), при увеличении разности потенциала ΔV появляется сильный выпрямляющий эффект, если параметр α выбран достаточно большим.

В этом месте требуется обсудить реальность принятых значений параметров, при которых наблюдается выпрямление тока. Малое (или большое) значение γ означает выбор одной из микроотрубок тонкой и длинной, что выполнимо на практике. Выбор второго параметра α большим требует большого отношения значения коэффициентов диффузии $\tilde{D}_{1,2}$, что на первый взгляд кажется весьма проблематичным, так как их порядок 10^{-8} м²/с мало зависит от среды [9]. Решение проблемы состоит в использовании в одной из микроотрубок пористой среды, которая может резко уменьшить эффективный коэффициент диффузии.

Заключение

В работе приведен обзор применявшихся на западе жидкостных микронанодиодов и основных физических принципов, положенных в их основу. Предложен новый простой-жидкостной метод выпрямления электрического тока в микро- и наномасштабах. Ток в микродиоде последовательно проходит через две взаимнонерастворяющиеся жидкости с различными диэлектрическими проницаемостями, коэффициентами диффузии и геометрическими размерами. В обеих жидко-

стях предполагается наличие ионов полностью диссоциированного вещества, которые ответственны за перенос электрического заряда при наложении разности потенциала на краях устройства. В одномерном приближении для описания процесса принята нестационарная система Нернста–Планка–Пуассона с соответствующими краевыми условиями. Система приведена к удобному для исследования безразмерному виду. В предположении малости двойных ионных слоев и медленности изменения разности потенциала получено простое аналитическое решение задачи, позволяющее понять физику процесса ректификации. Исследована зависимость степени выпрямления от параметров системы.

Е. А. Демёхин приносит глубокую благодарность академику А. Р. Хохлову и профессору кафедры полимеров и кристаллов МГУ О. И. Виноградовой за возможность плодотворной работы в течение семестра на физическом факультете МГУ, когда и сформировались основные идеи статьи. Авторы искренне благодарны профессору кафедры электрохимии МГУ Г. А. Цирлиной и доктору Дж. Шиффбауэру из университета Западной Вирджинии за подсказку заполнить одну из микротрубок пористой средой.

Литература

1. *Riess H.* Chemical Effects Due to the Ionization of Impurities in Semiconductors // *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. P. 1209–1218.
2. *Wei Ch., Bard A. J., Mirkin M. V.* Scanning Electrochemical Microscopy. Application of SECM to the study of charge transfer processes at the liquid/liquid Interface // *Phys. Chem.* 1995. Vol. 99(43). P. 16033–16042.
3. *Daiguji H., Oka Y., Shirono K.* Nanofluidic Diode and Bipolar Transistor // *Nano Lett.* 2005. Vol. 5. P. 2274–2280.
4. *Vlassiounk I., Smirnov S., Siwy Z.* Ionic Selectivity of Single Nanochannels // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 1978–1985.
5. *Siwy Z.* Ion-Current Rectification in Nanopores and Nanotubes with Broken Symmetry // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16. P. 735–746.
6. *Jung J., Joshi P., Petrossian L., Thornton T., Posner J.* Electromigration Current Rectification in a Cylindrical Nanopore Due to Asymmetric Concentration Polarization // *Anal. Chem.* 2009. Vol. 81. P. 3128–3133.
7. *Yossifon G., Chang H.-C.* Selection of Nonequilibrium Overlimiting Currents: Universal Depletion Layer Formation Dynamics and Vortex Instability // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 254501–254505.
8. *Chang H.-C., Yossifon G.* Understanding electrokinetics at the nanoscale: A perspective // *Biomicrofluidics.* 2009. Vol. 3. P. 012001–012016.
9. *Probstein R.F.* Physicochemical hydrodynamics. John Wiley and Sons, Inc, 1994. 353 p.
10. *Newman J., Tiedermann W.* Porous-electrode theory with battery applications // *AIChE Journal.* 1975. Vol. 21. No. 1. P. 25–41.
11. *Stern O.* Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht // *Z. Elektrochem.* 1924. Vol. 30. P. 508–516.
12. *Itskovich E. M., Kornyshev A. A., Vorotyntsev M. A.* Electric Current across the Metal-Solid Electrolyte Interface // *Physica Status Solidi (a).* 1977. Vol. 39. P. 573–582.
13. *Bazant M. Z., Chu K. T., Bayly D. J.* Current-voltage relations for electrochemical thin films // *SIAM J. Appl. Math.* 2005. Vol. 65(5). P. 1463–1484.
14. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. М: Наука, 1996. 392 p.

Ключевые слова: микро-нанодиоды, электролит, уравнения Нернста–Планка–Пуассона, электронной-тральный диффузионный слой, двойной ионный слой.

Статья поступила 26 июля 2013 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Демёхин Е. А., Барышев М. Г., Горбачева Е. В., Франц Е. А., 2013