

# Вольт-фарадные явления в структурах металл– диэлектрик–полупроводник (Обзор)

А. Левченко<sup>1</sup>, Л. Межов-Деглин<sup>1</sup>, I. Chikina<sup>2</sup>, В. Шикин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия  
E-mail: shikin@issp.ac.ru; shikin@gmail.com

<sup>2</sup>LIONS, NIMBE, CEA, CNRS, Universite' Paris-Saclay, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2019 г., опубликована онлайн 26 июня 2019 г.

Обсуждаются методические возможности для изучения вольт-фарадных явлений в широко используемых плоских структурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-сэндвичи) и основные из эффектов, для которых предлагаемое рассмотрение оказывается эффективным. Среди них: кинетика образования двумерных заряженных слоев на поверхности криогенных жидкостей и в полупроводниковых структурах (инверсионные, аккумуляционные слои в МДП-сэндвичах, включая воду как собственный полупроводник), детали поведения диэлектрической постоянной жидких диэлектриков, содержащих небольшую долю собственных ионов, свойства электролитического конденсатора, нелинейные эффекты, сопровождающие кинетику распада поверхности жидкого диэлектрика (криогенного или нормального), теряющего устойчивость во внешнем электрическом поле, нормальном границе жидкость–пар, и т.п. Подчеркивается глубокая аналогия между статистическими свойствами воды как собственного электролита и электрон-дырочными полупроводниками. Отмечаются достоинства вольт-фарадной диагностики воды как собственного электролита.

Ключевые слова: собственный электролит, криогенный электролит, накопительный слой, инверсионный слой, электролитический конденсатор.

## Содержание

Введение .....	965
1. Кинетика образования аккумуляционного слоя на границе жидкость–пар чистой воды в постоянном поле $E_{\perp}$ .....	966
2. Варианты описания релаксационной кинетики .....	968
3. Равновесные свойства МДП-структур в «слабо» напряженном состоянии .....	972
4. Развитие неустойчивости на поверхности электролита во внешнем электрическом поле ...	976
5. Резюме .....	980
Приложение 1. Диффузионная кинетика образования аккумуляционных слоев .....	981
Приложение 2. Статистика разбавленных слабых электролитов с использованием констант диссоциации $K_d$ , $K_{aq}$ .....	982
Литература .....	20

## Введение

Криогенные газы и жидкости являются идеальными диэлектриками. В них нет собственных зарядов, способных привлечь какое-либо серьезное внимание. В обширной деятельности по изучению деталей поведения криогенных зарядов, индивидуального и коллективного, речь идет о частицах, искусственно внедренных в газовую (жидкую) среду.

Первые результаты, стимулирующие интерес к проблеме, возникли при использовании в камерах Вильсона [1] декорирующих свойств треков заряженных частиц. Пролетая сквозь криогенное содержимое камеры, космические лучи оставляют за собой цепочку ионизированных осколков, каждый из которых формирует доступные наблюдениям льдинки *snowball* лорда Кельвина [2] (позднее эти заряженные кластеры в жидком гелии заново «обнаружены» Аткинсом [3]). Инте-

рес к заряженным частицам в гелии и других криогенных жидкостях связан с наглядной количественной содержанием возникающих заряженных кластеров: *snowball*, *single-electron bubbles*, *multi-electron bubbles*, *charged vortex rings*, *charged metallic wires* и т.д. [4]. Широкий круг явлений классического происхождения в двумерных проводящих системах впервые обнаружен и исследован в 2D аккумуляционных слоях на жидких криоподложках [5,6]. Серьезный прогресс в понимании деталей развития неустойчивости заряженной поверхности жидкости также оказался возможным с привлечением криогенных зарядов [7]. В этом направлении остается незавершенной трактовка экспериментов [8] с пробойными явлениями на заряженной поверхности жидкого водорода в нормальном электрическом поле выше критического. С нашей точки зрения, это явление вплетается важным фрагментом в общую картину образования аккумуляционных слоев во внешних полях разной геометрии. Речь идет о сферически симметричной задаче (многозарядные атомы в статистике Томаса–Ферми при конечных температурах [9]); образовании экранирующих областей цилиндрической симметрии вокруг заряженных нитей (дислокаций) [10]; и в развитие темы — об одномерном варианте образования аккумуляционных слоев в плоских структурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП–сэндвичи) с большим количеством наблюдаемых деталей. Описание вольт–фарадных явлений в МДП–структурах с акцентом на общность и различия в поведении классических аккумуляционных слоев разного происхождения (полупроводники, электролиты) определяет содержание данного обзора.

### 1. Кинетика образования аккумуляционного слоя на границе жидкость–пар чистой воды в постоянном поле $E_{\perp}$

1. Вода (*aqua*) является молекулярной жидкостью с большим статическим значением диэлектрической постоянной  $\epsilon_{\text{aq}} \simeq 80$  при комнатной температуре. Классическая задача о диэлектрической постоянной  $\epsilon$  сплошной среды состоит во введении величины  $\mathbf{D}$

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad \mathbf{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}\mathbf{E}, \quad (1)$$

и вычислении подходящими средствами вектора поляризации  $\mathbf{P}$  среды как функции однородного внешнего поля  $\mathbf{E}$  [11]. Естественно, не подвергается сомнению возможность введения однородного поля  $\mathbf{E}$  в объем диэлектрика (жидкого или твердого).

Наряду с диэлектрическими, вода обладает слабо выраженными проводящими свойствами, обусловленными диссоциацией ее молекул. Степень диссоциации молекул воды  $\alpha_{\text{aq}}$  (отношение числа ионизованных к полному числу нейтральных молекул), определяемая

разными способами, имеет при комнатной температуре масштаб [12,13]

$$\alpha_{\text{aq}}(T \simeq 300 \text{ К}) \sim 10^{-7} \text{ мол/л}, \quad (2)$$

где  $T$  — температура в градусах Кельвина.

Проводимость воды выбрана за эталон так называемой рН-метрии электролитов с ее базовым значением  $\text{pH}_{\text{aq}} \simeq 7$ . Точность современных методик для определения рН слабых электролитов на водной основе находится на уровне  $\text{pH}_{\text{aq}} > 10$  [12]. Известные возможности, прецизионно работающие с проводимостью очень слабых растворов воды (включая ее собственную), объясняют одну из причин нашего внимания именно к водным растворам электролитов.

В ряде случаев относительно небольшая ионная составляющая воды (или других слабо проводящих сред) оказывает заметное возмущение. Речь идет о необходимом для схемы (1) дополнительном условии непрерывности ионных потоков

$$\text{div } \mathbf{j} = 0, \quad (3)$$

которое в сценарии с  $\alpha_{\text{aq}} \neq 0$  перестает выполняться автоматически. Этого не происходит, к примеру, в условиях, когда возмущающее электрическое поле  $E_{\perp}$  нормально границе жидкость–пар.

Непротекание ионного (электронного) тока через границу раздела сопровождается различными вольт–фарадными эффектами, искажающими постановку задачи (1). Равновесная задача трансформируется в нестационарную с кинетикой образования плоских аккумуляционных (инверсионных) слоев. Ее детали естественно объясняются с использованием «уравнений движения» для полупроводящей среды во внешнем электрическом поле. Речь идет об одной из базовых методик в создании различных двумерных (2D) заряженных систем, возникающих на границах образца под действием внешнего поля, нормального к границе сред (эффект поля в сэндвичах металл–диэлектрик–полупроводник с аббревиатурой МДП–структуры, см., к примеру, обзор Андо, Фаулера, Стерна [14]). Интересуясь аналогичными проблемами в воде, можно излагать суть дела, опираясь на обширный полупроводящий «багаж», собранный в [14]. Модификация МДП–формализма [14] и ее вольт–фарадные следствия для условий на границе пар–жидкость обсуждаются ниже.

2. Имея в виду глубокую аналогию между процессами релаксации в МДП–сэндвиче [8] на основе жидкого водорода и аналогичной схемой с участием чистой воды в качестве полупроводника (уместность этого сравнения обсуждается ниже), начнем с имеющихся наблюдений релаксационных процессов в ячейке, приведенной на рис. 1 [15], развивающих исследования [8].

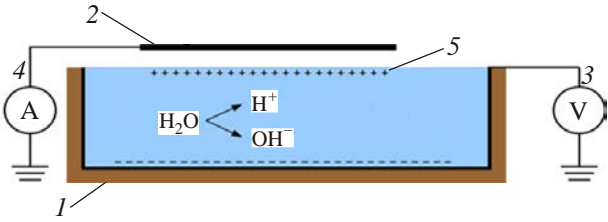


Рис. 1. Схема устройства для создания меняющихся во времени аккумуляционных слоев вблизи границы массивного слоя жидкости толщиной  $d$  в присутствии внешнего поля  $E_{\perp}$ : 1 — металлическая ювета, заполненная жидкостью (толщина жидкого слоя  $d$ ); 2 — верхний металлический электрод (коллектор), отделенный вакуумным промежутком  $h$  от поверхности жидкости; 3 — вольтметр, измеряющий разность потенциалов между металлическими электродами; 4 — прибор, измеряющий заряд  $Q$ , поступающий на коллектор при формировании аккумуляционного слоя ионов на поверхности жидкости; 5 — схематическое изображение аккумуляционного слоя, возникающего на поверхности жидкости при разделении зарядов электролита внешним электрическим полем  $E_{\perp}$ .

Пользуясь схемой на рис. 1, проследим за формированием аккумуляционного слоя на границе пар–жидкость на разных этапах его возникновения. Как и ожидалось, рост полного заряда  $Q(t)$  емкостного происхождения начинает фиксироваться прибором 4 с момента включения постоянного внешнего возмущения  $\pm V$  любой амплитуды между управляющими электродами. Емкостной сигнал  $Q(t)$  насыщается в условиях полной экранировки внешнего возмущения собственным полем аккумуляционных слоев электролита. Примеры записей  $Q(t)$  для разных значений  $\pm V$  приведены на рис. 2 и 3. Режим с насыщением

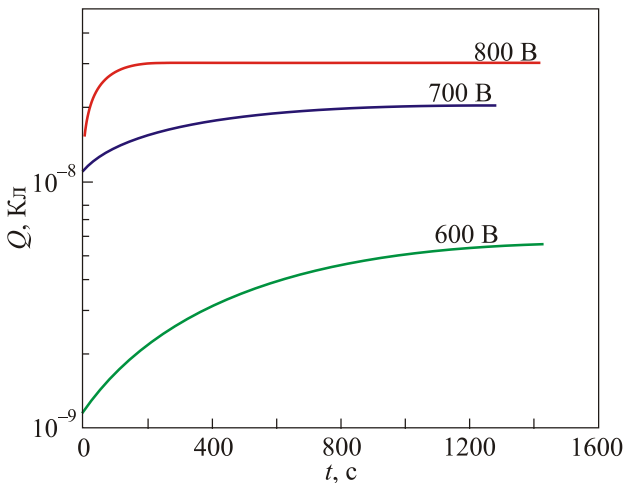


Рис. 2. Варианты кинетики образования аккумуляционного слоя ионов в ячейке на рис. 1, заполненной чистой (без спецобработки) водой. Разность потенциалов на электродах: 600, 700, 800 В. Поведение линий  $Q(t)$  качественно следует формуле (4) [15].

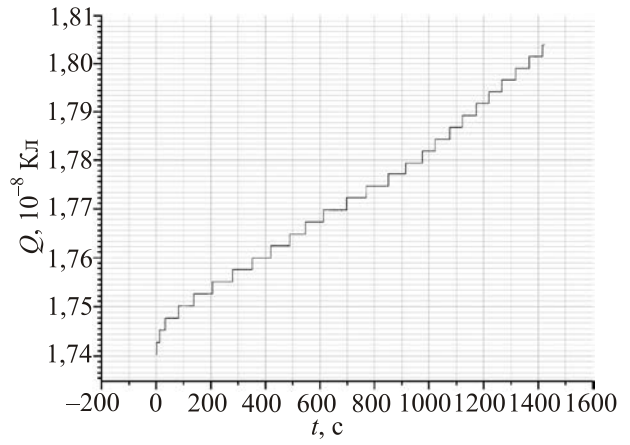


Рис. 3. Ступенчатое прохождение  $Q(t)$  заряда положительных ионов, поступающего через свободную границу жидкость–пар чистой воды на измерительный коллектор системы (рис. 1) при достижении критического поля (см. уравнение (5)). Минимальное критическое значение в данной серии измерений  $V = 900$  В. Критичная величина  $V = 900$  В упомянута в [15], хотя сам график  $Q(t, V = 900$  В) в этой работе отсутствует. Авторы [15] привели для иллюстрации ступенчатые зависимости  $Q(t, V = 1270$  В) и  $Q(t, V = 1670$  В), качественно имеющие такой же вид, что и  $Q(t, V = 900$  В).

$$Q(t \rightarrow \infty, V \leq V^*) \rightarrow \text{const}, \quad (4)$$

отчетливо видный на этих рисунках, отражает важные статистические свойства воды, ее способность полностью экранировать любое конечное внешнее возмущение вплоть до критического, пробойного (подробнее см. ниже).

При достижении системой условий, в которых  $n_s \geq n_s^c$  ( $n_s^c$  — критическая плотность зарядов на творящей устойчивости поверхности жидкости, подробнее см. формулы (40), (43)), поведение  $Q(t)$  меняется (рис. 4). Возникает ступенчатый рост этой функции без признаков насыщения:

$$\langle Q(t \rightarrow \infty, V \geq V^*) \rangle \propto t. \quad (5)$$

На больших временах  $t \gg T^*$  функция  $\langle Q(t, V \geq V^*) \rangle$  растет примерно линейно со временем.

Что существенного в поведении  $Q(t)$  на рис. 2–4 и в формулах (4), (5)? Прежде всего, способность электролита, даже очень слабого, к полной экранировке внешнего возмущения конечной амплитуды, вплоть до критической, пробойной. Это свойство предполагает несохранение полного числа электрон-дырочных пар, участвующих в экранировке внешнего возмущения, и при- сущее собственной полупроводимости. Данные рис. 3, 4 вместе с усредненным поведением  $\langle Q(t) \rangle$  (формула (5)) подчеркивают способность собственного электролита служить постоянно действующим источником новых

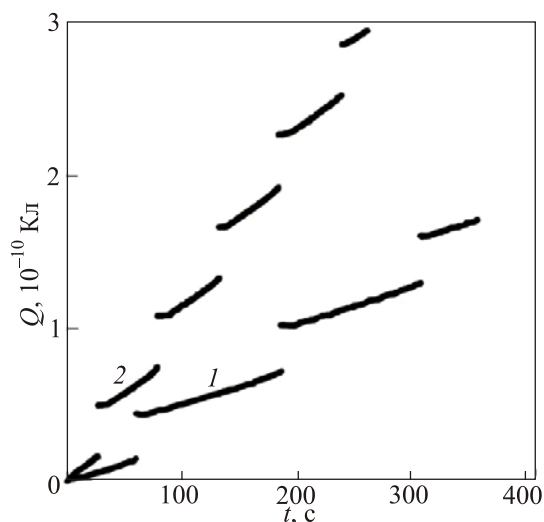


Рис. 4. Для сравнения ступенчатое прохождение заряда положительных ионов  $Q(t)$ , поступающего через свободную границу жидкость–пар жидкого водорода на измерительный коллектор. Серия всплесков 1 отвечает напряжению 550 В на пластинах конденсатора. Серия 2 возникает в случае  $V = 700$  В при сохранении всех остальных параметров измерений [8].

разорванных пар зарядов в условиях с нарушением устойчивости границы пар–жидкость. В этой части задачи [8] и [15] перекрываются между собой. В обоих случаях релаксационные процессы на рис. 2–4 нуждаются в постоянно действующих источниках ионизации. Одни из них «питаются» плодами диссоциации собственных молекул жидкости (здесь важна конечность температуры). Второй сценарий использует радиоактивную накачку.

Формально режимы (4), (5) содержатся в определениях полупроводниковой статистики (см. основные положения этой теории в [16–18]). Но по сложившейся традиции [2,12,13] жидкие электролиты имеют свой формализм, не совпадающий деталями с электрон-дырочной версией происходящего. Разница в том, что электрон-дырочное описание свойств полупроводников строится с привлечением понятий об элементарных возбуждениях в кристалле, их энергетическом спектре и т.п. В жидких средах таких возможностей нет. Как следствие, в электрохимической литературе не используется понятие собственных электролитов. Проводящие свойства чистой воды трактуются с использованием языка обратимых химических реакций в одном ряду с другими «слабыми» разбавленными заряженными растворами. Построения на этой основе не содержат свойств (4), (5), что противоречит имеющимся наблюдениям (рис. 2–4).

Отмеченные разночтения дают основания относиться к чистой воде как собственному электролиту, проверяя верификацией состоятельность гипотезы, влияющей на структуру используемых «уравнений движения» и на

явный вид сопутствующих граничных условий. Ближайшее обсуждение такого влияния — см. дискуссию вокруг определений (22)–(25).

Что касается пробойных явлений (рис. 3) как таковых, они обнаружены ранее в известных работах [19,20] при изучении условий потери устойчивости разными границами пар–жидкость во внешнем поле. Поведение  $Q(t)$  [15] для воды в режиме рис. 3, коррелируя с оценками времен  $\tau_{\text{jet}}$  и  $T_* \gg \tau_{\text{jet}}$  из [19,20]

$$\tau_{\text{jet}}^{\text{aq}} \sim (10^{-3} - 10^{-4}) \text{ с при } T_*^{\text{aq}} \sim 1 \text{ мин, } T_*^{\text{aq}} \gg \tau_{\text{jet}}^{\text{aq}}, \quad (6)$$

помогает разобраться с их происхождением (см. разд. 4). Здесь  $\tau_{\text{jet}}^{\text{aq}}$  — характерное время разрядки заряженной поверхности жидкости,  $T_*^{\text{aq}}$  — время накопления очередной порции зарядов в аккумуляционном слое.

## 2. Варианты описания релаксационной кинетики

Релаксационные явления, собранные на рис. 2, 3, охватывают широкий интервал событий от начальной стадии без признаков влияния аккумуляционных слоев на скорость релаксации до состояния насыщения (4), где это влияние становится определяющим. Для общей ориентации и более четкого определения предельных случаев, требующих повышенного внимания, желательно иметь оценки скорости релаксации на всех стадиях этого комплексного процесса. Варианты кинетики обсуждаются ниже.

1. RC-релаксация. Следуя рекомендациям обзора Андо, Фаулера, Стерна [14], обсудим поведение  $Q(t)$  в терминах, использующих импедансные представления о свойствах МДП-структуры.

Для цепи, представленной на рис. 1, роль емкости играет в основном вакуумный промежуток  $h$  между управляющим электродом и аккумуляционным слоем на поверхности жидкости. Сопротивление  $R$  обусловлено конечной проводимостью  $\sigma$  столба электролита высотой  $d$ . Импедансное уравнение для  $Q(t)$  с такими составляющими имеет вид [11]

$$R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = E, \quad Q(t=0) = 0, \quad E(t > 0) = \text{const}, \quad (7)$$

или

$$Q(t) = CE(1 - \exp[-(t/RC)]). \quad (8)$$

Обработывая данные рис. 5 в логарифмических координатах, можно получить информацию относительно параметра  $RC$  (см. вставку на этом рисунке). Зная  $RC$  и сопротивление  $R$ , находим  $C$  и, как следствие, общее представление о структуре зависимостей  $Q(t)$  на рис. 2, 3.

Следует иметь в виду, однако, что используемая в (7), (8) гипотеза о сохранности  $C = \text{const}$  в процессе

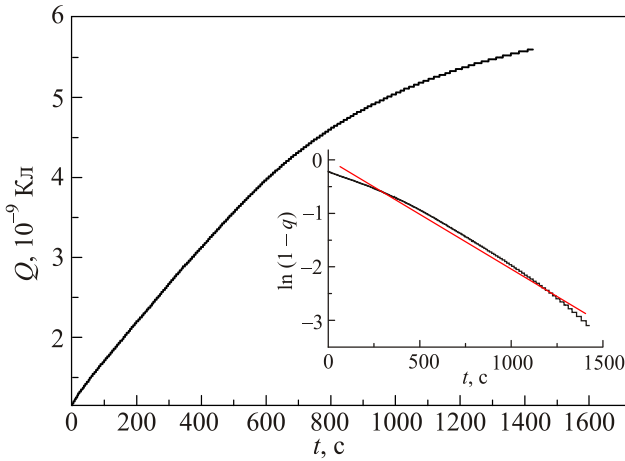


Рис. 5. Вариант  $V = 600$  В. Исходная кривая  $Q(t)$  обработана на вставке с помощью определений (7), (8). В координатах  $\ln(1-q), t$  эта зависимость должна «выпрямляться», что и подтверждается рисунком. Здесь  $q(t) = Q(t)/Q_\infty$ . Наклон прямой линии дает информацию о параметре  $RC$ .

релаксации не имеет под собой серьезных оснований (детали см. в конце разд. 2 с комментариями об «электролитическом конденсаторе»). Информация относительно  $R$  также неопределенна, особенно на последних стадиях подстройки, когда почти весь объем электролита экранирован полями аккумуляционных слоев.

2.  $Q$ -релаксация. Имеется альтернатива  $RC$ -кинетики. Согласно графикам на рис. 2, 3, наблюдаемой является не только величина  $C$  (с привлечением обработки данных по схеме (7), (8)), но и величина  $Q(t)$  при наличии подходящего уравнения «движения», не использующего импедансных упрощений.

Для выяснения деталей релаксационной кинетики  $Q(t)$  в ячейке на рис. 1 начинаем с общего уравнения неразрывности

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0. \quad (9)$$

В определении (9) плотность тока  $\mathbf{j}$  содержит силовую и диффузионную составляющие.

Электрическое поле силовой части тока (9) можно заменить с помощью уравнения Пуассона на плотность заряда  $en_i(x)$ . Если при этом задача пространственно однородна, уравнение неразрывности (9) принимает вид

$$\dot{n}_i + n_i/\tau_{\text{Maxw}} = 0, \quad \tau_{\text{Maxw}} \simeq \frac{6\pi R_i \eta}{e^2 n_i} \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}, \quad (10)$$

где  $R_i$  — эффективный радиус иона,  $\eta$  — вязкость растворителя,  $\tau_{\text{Maxw}}$  — так называемое максвелловское время в гидродинамическом приближении (с участием силы трения Стокса). В оценке (10) для воды использованы следующие значения параметров:  $R_i \sim 2 \cdot 10^{-8}$  см,

$\eta_{\text{aq}} \sim 0,1$  СГСЕ (г/(см·с)),  $n_{\pm}(0) = n_{\pm}(0) \simeq 10^{15}$  см $^{-3}$  (эта оценка ориентируется на  $\alpha \sim 10^{-7}$  моль/л (2), массу отдельной молекулы воды  $m_{\text{aq}}$  и плотность воды 1 г/см $^3$ ; в результате  $n_{\text{aq}} \simeq 0,3 \cdot 10^{23}$  см $^{-3}$ ,  $n_{\text{aq}}^* = \alpha_{\text{aq}} n_{\text{aq}}$ ).

Оценка (10) страдает неопределенностью. Не ясно, как создавать объемное возмущение плотности, обладающее пространственной однородностью. В экспериментах с ячейкой (рис. 1) внешнее поле сдвигает ионную систему относительно фиксированных границ. Должны возникать поверхностные заряды  $en_s$  и потому желательно трансформировать уравнение (10) к форме, содержащей такую переменную. Это удастся сделать, проинтегрировав уравнение (9) на интервале  $0 \leq x \leq L$  (где  $2L$  — расстояние между двумя пластинами плоского конденсатора) — нужны именно полиинтервала, ибо на целом интервале  $2L$  функция  $n_i(x)$  нечетна:

$$en_s - j(0) = 0, \quad n_s = \int_0^L n_i(x) dx, \quad j(0) \propto (E - 4\pi en_s). \quad (11)$$

В представлении (11) учтено, что  $\int dx \cdot dj/dx = [j(L) - j(0)]$ , ток  $j(L)$ , по определению, равен нулю, а в центральной части, где ток  $j(0) \neq 0$ , задача пространственно однородна и поле определяется разностью  $(E_{\perp} - 4\pi en_s)$ , если  $\lambda_D \ll L$ . Здесь  $\lambda_D$  — дебаевская длина, имеющая для используемых параметров воды масштаб  $\lambda_D \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  см.

Опуская детали (более подробно см. [21]), приведем конечные формулы, определяющие поведение  $\Sigma(t) = en_s(t)$  в задаче (11), где в начальный момент времени однородный электролит между электродами (рис. 1) подвергается возмущению полем  $E_{\perp} = V/\epsilon d$ . Плотность поверхностных зарядов обозначена через  $\Sigma(t) = en_s(t)$ . Время  $t$  обезразмерено на проводимость  $\sigma_{\pm}$  электролита в невозмущенном состоянии, подвижности зарядов разного знака для простоты одинаковы,  $Q(t) = S\Sigma(t)$ . В результате

$$\ln \left[ \frac{E_{\perp}}{E_{\perp} - 4\pi \Sigma(s)} \right] = s, \quad s = t\sigma_{\pm}, \quad (12)$$

$$\Sigma(t) = en_s(t), \quad E_{\perp} = V/(\epsilon d),$$

$$Q(t) = S\Sigma(t), \quad \sigma_{\pm} = e^2 n_{\pm}(0)/(6\pi R_{\pm} \eta) \equiv \tau_{\text{Maxw}}^{-1}, \quad (13)$$

$$n_{\pm}(0) = \alpha(T) n_{\text{aq}}.$$

Здесь  $n_{\text{aq}}$  — плотность воды,  $R_{\pm}$  — радиусы ионов (для простоты одинаковые),  $\eta$  — вязкость жидкости,  $S$  — площадь поверхности, занятой аккумуляционным слоем. Подвижности ионов (для простоты одинаковые), а с ними и проводимость электролита оценена с использованием вязкой модели Стокса. Специфика собственного электролита проявляется в том, что в центральной части кюветы (там, где  $\varphi(0) = 0$ ) степень диссоциации

$\alpha_{aq} \neq 0$  приписывается воде, причем в формулах (12), (13) она считается равновесной. Величина  $\varepsilon$  в определении  $E_{\perp} = V/\varepsilon d$  имеет смысл статической части  $\varepsilon_{\perp}$  воды без ионов.

Уравнения движения (7), (8) и (12), (13), записанные в силовой манере, формально идентичны, но рознятся своим физическим содержанием. RC-сценарий содержит дополнительное предположение  $C = \text{const}$ , которое реально не выполняется в МДП-задачах. Q-сценарий не нуждается в ограничениях на свойства емкости  $C$  слоистой структуры, так как это понятие вообще не используется при выводе «уравнения движения» (12). По этой причине формальное соответствие данных рис. 2 и 5 предсказаниям RC-уравнений (7), (8) на деле означает согласие со следствиями логарифмической обработки данных рис. 5 на основе Q-формализма (12), (13). Нужна лишь замена  $RC \rightarrow \tau_{\text{Maxw}}$  и понимание того, что в процессе релаксации сохраняется со временем лишь комбинация  $RC = \text{const}$  без дополнительных условий вида  $C = \text{const}$ ,  $R = \text{const}$ .

В терминах  $\tau_{\text{Maxw}}^{\text{aq}}$  становится очевидной качественная непригодность обоих приближений — (8) и (12) — для понимания происходящего с зарядом  $Q(t)$ . Ориентируясь на тщательно измеренное значение удельной проводимости  $\sigma_{\text{aq}}$  чистой воды:  $\sigma_{\text{aq}} = 0,038 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [12], сопоставив ее с аналогичной величиной для чистой меди,  $\rho_{\text{Cu}} = 1,68 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . В системе СГСЕ  $\sigma_{\text{Cu}} = 5,76 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$  [22]. Отсюда  $\sigma_{\text{aq}} = 0,36 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ . Этот результат по порядку величины совпадает с оценкой (10).

Если так, время релаксации  $\tau_{\text{relax}}^{\text{aq}}$  для заряда  $Q(t)$  от нулевого значения до насыщения должно коррелировать с максвелловским временем релаксации

$$\tau_{\text{relax}}^{\text{aq}} \rightarrow \tau_{\text{Maxw}}^{\text{aq}} \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ с}, \quad (14)$$

что существенно короче наблюдаемого времени  $\tau_{\text{relax}}^{\text{aq}} \sim 10^{+2} - 10^{+3} \text{ с}$  (см. выход на плато кривых  $Q(t)$  на рис. 2, 3).

Фиаско с оценкой (14) не случайно. Реально в установлении стационарного равновесия (4) существенную роль играет диффузионная составляющая задачи о релаксации. По этой причине искусственный переход от общего уравнений движения (9) к силовым упрощениям (10)–(13) в данном случае серьезно искажает действительность.

3. Общее решение уравнения (9) в МДП-тематике сопряжено с формальными трудностями диффузионного происхождения. К тому же постановка согласованной задачи осложняется нарушением в электролитах связи Эйнштейна между подвижностью и коэффициентом диффузии [23,24].

Собрав детали решения этой задачи в Приложение 1, ограничимся в основном тексте упрощенным сценарием развития событий, когда силовое (не кулоновское,

гравитационное) воздействие на исходно локализованную систему частиц сопрягается с ее диффузионным распадом. Речь идет о решении уравнения

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G \frac{\partial n}{\partial x} + D_a \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad G = (1 - \rho/\rho_0) \frac{g}{\beta}, \quad (15)$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести,  $\beta$  — эффективная подвижность броуновской частицы в поле силы тяжести,  $\rho_0$ ,  $\rho$  — плотности кластера и окружающей среды,  $\rho \leq \rho_0$ .

Последние два определения нуждаются в комментариях. Стандартная подвижность в поле данного типа должна быть согласована с правилом Эйнштейна, связывающим ее значение с коэффициентом диффузии частицы в окружающей среде. В данном случае речь идет о связи  $D_a = T/(m\beta)$ , где  $m$  — масса частицы, а коэффициент  $\beta$  учитывает наличие вязкого трения для броуновской частицы в уравнении Ланжевена. Если речь идет о вязкой силе Стокса, то  $\beta = 6\pi R\eta/m$ , где  $R$  — радиус частицы,  $\eta$  — вязкость окружающей среды.

Фактор  $(1 - \rho_0/\rho)$ ,  $\rho \leq \rho_0$ , возникает в задаче (15) о седиментации, если учитывать, что в перемещении частиц участвуют не только гравитация и диффузия, но и сила Архимеда, выталкивающая тело конечного объема из толщи жидкости и противодействующая силе тяжести. В случае  $\rho = \rho_0$  эта сила может полностью компенсировать действие силы тяжести.

Уравнение (15) второго порядка нуждается в начальных и граничных условиях, используемых в форме

$$n(x, t) \rightarrow \delta(x - x_0) \quad \text{при} \quad t \rightarrow 0, \quad (15a)$$

$$D_a \frac{\partial n}{\partial x} + Gn = 0 \quad \text{при} \quad x = 0 \quad \text{для всех} \quad t > 0. \quad (15b)$$

Начальное условие (15a) отвечает исходному распределению частиц в виде одномерной  $\delta$ -функции на расстоянии  $x_0$  от начала координат. Граничное условие (15b) гарантирует для броуновских частиц непроницаемость потенциального барьера, расположенного в начале координат  $x = 0$ , на всех этапах развития диффузии (15).

Формула (15) допускает полезное преобразование  $n(x, t) \rightarrow u(x, t)$ :

$$n(x, t, x_0) \rightarrow u(x, t, x_0) \exp \left[ -\frac{G}{2D_a}(x - x_0) - \frac{G^2}{4D_a}t \right], \quad (16)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (16a)$$

$$u(x, t, x_0) \rightarrow \delta(x - x_0) \quad \text{при} \quad t \rightarrow 0, \quad (16b)$$

$$D_a \frac{\partial u}{\partial x} + Gu/2 = 0 \quad \text{при} \quad x = 0 \quad \text{для всех} \quad t > 0. \quad (16c)$$

Решение (16)–(16с) имеет вид [25]

$$u(x, t, x_0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_a t}} \left\{ \exp \left[ -\frac{(x-x_0)^2}{4D_a t} \right] + \exp \left[ -\frac{(x+x_0)^2}{4D_a t} \right] \right\} + \frac{G}{2D_a \sqrt{\pi D_a t}} \int_{x_0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{(\alpha+x)^2}{4D_a t} + G \frac{(\alpha-x_0)}{2D_a} \right] d\alpha. \quad (16d)$$

Зная  $u(x, t, x_0)$  (16d), нетрудно восстановить поведение  $n(x, t, x_0)$  (16), являющееся решением системы (15)–(15b). Графики зависимости  $n(x, t, x_0)$  (15) для нескольких фиксированных значений времени, начиная со старта (кривая 1) и заканчивая больцмановским финалом (кривая 7), представлены на рис. 6. Развертка во времени ясно показывает, как чисто силовое смещение облака (линии 1–3) трансформируется в стационарное распределение Больцмана, моделирующее в нейтральной системе процесс формирования аккумуляторного слоя.

Детали кинетики (9) с учетом диффузионной составляющей обсуждаются в Приложении 1. Основная часть этих расчетов выполнена авторами [27] численно. Конечные результаты говорят о том, что достиже-

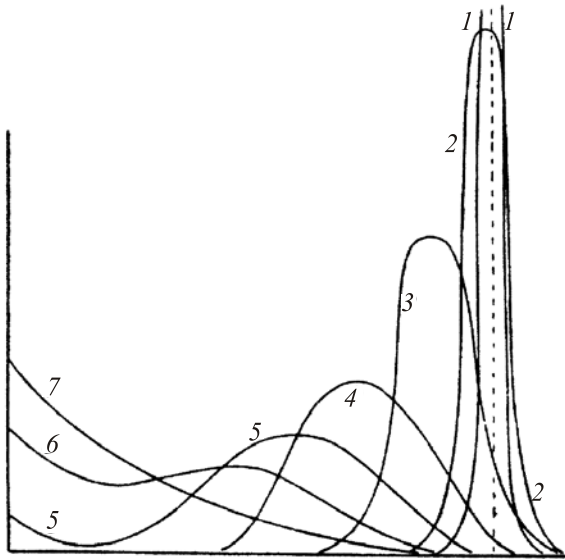


Рис. 6. Развитие событий для плотности  $n(t, x, x_0)$  в диффузионной задаче (15) с коэффициентом диффузии  $D_a$  и начальным  $\delta$ -распределением в плоскости  $x = x_0$ , достаточно удаленной от непроницаемой стенки, расположенной в начале координат  $x = 0$ . Исходное распределение 1 в виде  $\delta$ -функции, падая на плоскость  $x = 0$ , постепенно превращается в больцмановское распределение 6, 7, локализованное вблизи этой плоскости (взято из [25], на рисунке «падение» означает смещение экстремума плотности справа налево вдоль оси абсцисс).

ние стационарного равновесия контролируется временем  $\tau_{\text{relax}} \sim (5-10)\tau_c$ :

$$\tau_c = \sqrt{\tau_{\text{Maxw}} \tau_L}, \quad \tau_L = L^2/D, \quad \tau_c \gg \tau_{\text{Maxw}} \quad (17)$$

(детали определения  $\tau_{\text{relax}} \sim (5-10)\tau_c$  см. на рис. 12, Приложение 1).

4. Реально силовая кинетика (11) имеет смысл на конечных частотах, помогая наглядно трактовать ряд наблюдаемых эффектов. Экранирующие явления, сопровождающие проникновение вертикального электрического поля в объем электролита, ярко проявляют себя, к примеру, в частотной дисперсии диэлектрической постоянной при возбуждении жидкого диэлектрика полем, нормальным границе пар–жидкость.

По определению [11], на границе раздела двух диэлектриков

$$\epsilon_0 E_0 = \epsilon_{\text{aq}} E_{\text{aq}}, \quad (18)$$

где  $\epsilon_0, E_0(\omega)$  — характеристики вакуума,  $\omega$  — частота возбуждения.

Пока частота возбуждения стремится к нулю, поле внутри водного полупространства полностью экранировано, и условие (18) отвечает асимптотике  $\epsilon_{\text{aq}}^{\perp} \rightarrow \infty$ . На конечных частотах величина  $E_{\text{aq}} \neq 0$ , причем  $Q$ -формализм дает возможность найти связь между  $E_{\text{aq}}$  и  $E_0$ . В результате возникает способ определить  $\epsilon_{\text{aq}}(\omega)$ .

Согласно (11), имеем

$$i\omega\sigma = \omega^*[\sigma_0 - \sigma], \quad \omega^* = 4\pi\sigma_{\text{Maxw}}, \quad \sigma_0 = E_0/4\pi,$$

$$(i\omega + \omega^*)\sigma(\omega) = \omega^* \sigma_0, \quad \sigma(\omega) = \frac{\omega^* \sigma_0}{(i\omega + \omega^*)},$$

$$E_{\text{aq}}(\omega) = E_0 - 4\pi\sigma(\omega),$$

$$E_0 = \epsilon_{\text{aq}} E_{\text{aq}}(\omega) = \epsilon_{\text{aq}} = \epsilon_{\text{aq}} E_0 \left[ 1 - \frac{\omega^*}{(i\omega + \omega^*)} \right],$$

$$\epsilon_{\perp}(\omega) = \epsilon_{\text{aq}} \frac{E_0}{E_{\text{aq}}(\omega)} = \frac{\epsilon_{\text{aq}}}{[1 - \omega^*/(i\omega + \omega^*)]}. \quad (19)$$

Очевидно, при  $\omega \rightarrow 0$  выражение (19) оказывается расходящимся. В чистом виде этот эффект должен проявлять себя в задачах об отражении электромагнитных волн от границы жидкость–пар. В этой задаче (задача Френеля [11]) на отражающей границе сшиваются с помощью условия (11) электрические поля падающей, отраженной и проникающей в толщу диэлектрика электромагнитных волн. При этом вертикальная составляющая электрических полей должна содержать эффекты экранирования вида (19). (Подробные комментарии приведены в [26].)

Электролитический конденсатор — хорошо известное в радиотехнике устройство — имеет аномально большую, быстро спадающую с ростом частоты, ем-

кость. Эффект сродни явлениям, ведущим к расхождению в формуле (19), но для его количественного описания требуются уточнения в постановке кулоновской части задачи. Вместо требования (18), означающего задание на поверхности возбуждаемого полупроводника внешнего электрического поля, надо считать заданной разность потенциалов на управляющих электродах МДП-структуры. Разница для конечных наблюдаемых результатов оказывается весьма ощутимой (см. следующий раздел) и пока в литературе по тематике во внимание не принималась.

### 3. Равновесные свойства МДП-структур в «слабо» напряженном состоянии

Существенное влияние диффузии на детали  $Q$ -релаксации трансформируется в необходимость согласованного учета объемных градиентов плотности в стационарных МДП-задачах с конечными значениями управляющего напряжения  $V_g \neq 0$ . МДП-электростатика широко представлена расчетами такого типа для разнообразных электрон-дырочных сэндвичей. Пользуясь этой информацией (см. [14,28]), можно разобрататься и с МДП-свойствами ячейки (рис. 1), заполненной чистой водой.

Рассмотрение МДП-эффектов в электронных полупроводниках осложнено, как правило, большим количеством сопровождающих деталей (легирование донорами, акцепторами, наличие поверхностных состояний разного происхождения, произвольное управляющее напряжение  $V_g$ , требующее учета конечной ширины запрещенной зоны, и т.п.). Желая разобрататься с простейшими из вольт-фарадных явлений, имеющих перспективы в диагностике собственных свойств воды, будем интересоваться ее свойствами на плоской границе жидкость–пар, где нет поверхностных уровней (ионы обоих знаков отталкиваются от этой границы), отсутствуют донорные и акцепторные примеси, понятны достоинства  $Q$ -формализма на фоне  $RC$ -представлений об электростатике МДП-структур, очевидны экранирующие свойства воды как собственного полупроводника, имеет место «слабо» напряженный режим, когда  $eV_s(V_g) \ll E_g$ . Здесь  $V_g$ ,  $V_s$  — значения потенциалов на управляющем электроде и поверхности полупроводника, входящего в МДП-структуру. Согласованное определение  $V_s$  приводится ниже (см. формулы (22)–(27)). Свойства «сильно» напряженных состояний, имеющих место в инверсионных условиях  $eV_s(V_g) \geq E_g$ , данный обзор не затрагивает.

Заключения последнего абзаца в полной мере относятся и к обширной вольт-фарадной деятельности по изучению поверхностно-активных легирующих добавок в жидких заряженных растворах. Эта деятельность, представленная обзором [27] и комментариями в Приложении 1, направлена на диагностику примесных состояний. В данной работе свойства легированных рас-

творов в общей программе действий намеренно не обсуждаются.

1. МДП-электростатика. Общие рекомендации для определения регулируемой внешним полем эффективной емкости МДП-сэндвича (одна из основных задач МДП-электростатики) собраны в обзорах [14,28]. Количественные обобщения используются до настоящего времени [29,30] с учетом эффектов квантования спектра электронов в заряженных слоях.

Пользуясь формальным определением дифференциальной емкости  $C$

$$C = dQ/dV_g$$

и резонными соображениями о происхождении емкости  $C$  (результат последовательного соединения емкости диэлектрической прослойки и слоя пространственно возмущенной электронной (ионной) плотности)

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{diel}}} + \frac{1}{C_{\text{sem}}}, \quad (20)$$

можно полагать, что

$$C_{\text{sem}} = dQ/dV_s, \quad (20a)$$

где  $V_s$  — значение возмущающего потенциала на границе диэлектрик–полупроводник. В обзоре [28] это же определение записывается несколько иначе:  $C_{\text{sem}} = dQ/dV_g$ . Дискуссионны оба утверждения.

Цепочка рассуждений, ведущая к определениям (20)–(20a), содержит уязвимые места. Основное из них — возможность представления емкости полупроводящего сэндвича в форме (20). Эффективная емкость  $C$  последовательно соединенных конденсаторов  $C_1$  и  $C_2$  имеет форму (20), если внутреннее соединение между составляющими цепочку емкостями обладает свойствами идеального проводника. При включении внешней разности потенциалов такой проводящий интервал, оставаясь интегрально нейтральным, поляризуется до состояния, в котором на его концах (т.е. на внутренних обкладках конденсаторов  $C_1$  и  $C_2$ ) появляются одинаковые по модулю заряды  $\pm q$ . Как следствие,

$$U_1 = qC_1, \quad U_2 = qC_2, \quad V_g = U_1 + U_2,$$

и общее определение емкости  $V_g = q/C$  приобретает форму

$$V_g = U_1 + U_2, \quad \text{или} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2},$$

аналогичную (20).

Но граница между слоем диэлектрика и полупроводящей средой не обладает свойствами идеального проводника, поляризующегося во внешнем поле до состояния  $\pm q$  с линейной зависимостью  $q(V_g)$ . Все, что



можно с уверенностью сказать об этой границе во внешнем поле, касается выполнения требования (непрерывность индукции)

$$\varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2, \quad (21)$$

где поля  $E_1, E_2$  отвечают своим граничным значениям на общей границе диэлектрик–полупроводник (условие (21) повторяет требование (18); это сделано для удобства формулировки задачи (22), (23)). Электростатика сэндвича с последовательным учетом требования (21) дает для эффективной емкости  $C$  результат, отличный от (20), (20а).

Менее очевидна, но того же происхождения, неопределенность в записи (20а). Оба определения,

$$C_{\text{sem}} = dQ/dV_s \quad \text{или} \quad C_{\text{sem}} = dQ/dV_g,$$

дискуссионны. В первом случае формулировка задачи не завершена, ибо не указана связь между  $V_s$  и  $V_g$ , которая в последовательной картине происходящего вполне нетривиальна (см. ниже формулы (27), (27а)). Во втором случае можно говорить о логическом скачке, ибо граничное условие для  $V_g$  задается на управляющем электроде, а не на поверхности полупроводника.

Постановка согласованной задачи. Вакуумная прослойка

$$\Delta\phi_1 = 0, \quad d \leq x \leq h+d, \quad (22)$$

$$\phi_1(h+d) = V_g, \quad \phi_1(d) = V_s,$$

$$\phi_1 = ax + b, \quad a = (V_g - V_s)/h, \quad b = V_s - ad. \quad (22a)$$

Здесь  $V_s$  — значение электропотенциала на поверхности полупроводника. Для простоты  $\varepsilon_1 = 1$ .

В полупроводнике

$$\Delta(\tilde{\phi}_2) = \lambda_D^{-2} \text{sh} \tilde{\phi}_2, \quad d \geq x \geq 0, \quad \phi_2(d) = \tilde{V}_s, \quad (23)$$

$$\phi_2(x \rightarrow 0) \rightarrow 0,$$

$$\tilde{\phi} \rightarrow e\phi/T, \quad \lambda_D^{-2} = \frac{8\pi e^2}{\varepsilon_2 T} n_0, \quad (23a)$$

где  $\lambda_D$  — дебаевская длина экранирования,  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая постоянная среды «2»,  $n_0$  — плотность свободных носителей. Для воды  $n_0 = n_+(0) = n_-(0) \simeq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Глубина  $d$  столба жидкости в данном случае считается бесконечной (большой по сравнению с  $\lambda_D$ ). Связь между полями  $\phi_1$  и  $\phi_2$  реализуется через требование (21). Граничное условие (23) для электропотенциала на больших расстояниях от свободной поверхности жидкости отражает базисные свойства воды как собственного электролита. Если бы речь шла о системе зарядов с их интегрально фиксированным полным значением (как это требуется в растворах, следующих правилам

Освальда [12], либо на искусственно заряженных жидких поверхностях [6])

$$\int n(x)dx = \text{const}, \quad (24)$$

требование  $\phi_2(\infty) \rightarrow 0$  должно было бы меняться на условие вида (24).

Рассуждения о свойствах определений (23), (23а) затрагивают еще одну немаловажную деталь в постановке задачи (23) об экранировании. Как устроен электрохимический потенциал для ионов жидкого электролита? На каком основании он выбран в форме, позволяющей считать распределения  $n_{\pm}(x)$  бальцмановскими

$$n_{\pm}(x) = n_0 \exp(\pm e\phi(x)/T) \quad (25)$$

с константой  $n_0$ , одинаковой для обоих распределений  $n_{\pm}(x)$ ? Ответ очевиден в полупроводниковой статистике, но не имеет под собою оснований в существующей статистике электролитов, где важные понятия: положение уровня Ферми  $E_F$  в запрещенной зоне  $E_g$  полупроводящей среды — не используются вообще (уточнения на этот предмет содержатся в конце разд. 3.3).

Первый интеграл (23) при наличии полной экранировки внешнего поля на больших расстояниях от границы раздела имеет вид

$$d\tilde{\phi}_2/d\xi = \sqrt{2(\text{ch} \tilde{V}_s - 1)}. \quad (26)$$

С учетом (21), (22а), (26) возникает уравнение, связывающее между собой  $\tilde{V}_g$  и  $\tilde{V}_s$ :

$$\frac{\varepsilon_1 \lambda_D}{\varepsilon_2 h} (\tilde{V}_g - \tilde{V}_s) = \sqrt{2(\text{ch} \tilde{V}_s - 1)}, \quad (27)$$

или

$$\frac{\varepsilon_1 \lambda_D |e|}{\varepsilon_2 h T} (V_g - V_s) = \sqrt{2(\text{ch} \tilde{V}_s - 1)}. \quad (27a)$$

Решение (27)–(27а) в форме  $\tilde{V}_s(\tilde{V}_g)$  завершает определение полей в плоской МДП-структуре.

Обсуждая детали этого решения, отметим существование в нем металлического предела, когда электролит становится подобным жидкому металлу. Значение  $\tilde{V}_s$  (а с ним и вся правая часть (27)) должны обращаться в нуль (граница электролит–вакуум оказывается металлически связанной с нижним электродом, потенциал которого равен нулю). При этом согласованность уравнения не нарушается за счет обращения в нуль длины  $\lambda_D$  в левой части (27).

В общем случае  $\lambda_D \neq 0$  формальные свойства зависимости  $\tilde{V}_s(\tilde{V}_g)$  (27) достаточно полно иллюстрируются представлением, в котором комбинация  $\gamma^2 \tilde{V}_g^2 / 3 \leq 1$  остается меньше (порядка) единицы. При этом

$$\tilde{V}_s^2 \simeq 6 \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{3} \tilde{V}_g^2} \right), \quad \gamma = \frac{\varepsilon_1 \lambda_D}{\varepsilon_2 h}, \quad \gamma^2 \tilde{V}_g^2 / 3 \leq 1. \quad (28)$$

Пока  $\tilde{\gamma} = \gamma^2 \tilde{V}_g^2 / 3 \ll 1$ , величина  $\tilde{V}_s$  линейно связана с  $\tilde{V}_g$ :

$$\tilde{V}_s \simeq \gamma \tilde{V}_g, \quad \tilde{\gamma} = \frac{\gamma^2}{3} \tilde{V}_g^2 \ll 1. \quad (28a)$$

Эта область не очень востребована МДП-электростатикой полупроводников [14,28], но весьма удобна диагностическими приложениями формализма (22)–(27) в электрохимии.

Среди чисел, определяющих, согласно (26), наблюдаемую величину

$$\tilde{Q}_\infty = \frac{\varepsilon_2}{4\pi} \sqrt{2(\text{ch} \tilde{V}_s - 1)}, \quad (29)$$

фигурирует длина Дебая  $\lambda_D$ , дающая представление о статистических свойствах полупроводящей среды. Ориентируясь на информацию (10), (23a), (25), имеем для этой длины оценку  $\lambda_D \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  см. С учетом этих данных, ширины вакуумного зазора  $h \simeq 0,1$  см, дающего возможность следить за развитием критических явлений распада на заряженной поверхности электролита, и масштаба возмущающих полей, способствующих распаду (согласно рис. 3,  $V_g^{\text{crit}} \sim 1000$  В), параметр  $\tilde{\gamma} < 1$ . В то же время данные рис. 2 говорят о том, что нелинейность в свойствах  $\tilde{Q}_\infty(\tilde{V}_g)$  (29) наступает уже в области  $V_g \leq 500$  В. Сопоставление чисел говорит о том, что согласованный расчет  $\tilde{Q}_\infty(\tilde{V}_g)$  должен выполняться с учетом деформационных явлений, сопровождающих генерацию полей  $\tilde{V}_s$  на границе пар–жидкость, стимулирующих развитие неустойчивости (характерный пример таких возмущений см. ниже в дискуссии вокруг формулы (45)).

Считая уравнение (27a) решенным относительно  $V_s$  в функции  $V_g$ , находим эффективную емкость сэндвича  $C$ , пользуясь общими определениями электростатической энергии [11]:

$$\frac{1}{2} CV_g^2 = \int_d^{d+h} \frac{\nabla \phi_1^2}{8\pi} d\xi dS + \int_0^d \frac{\nabla \phi_2^2}{8\pi} d\xi dS. \quad (30)$$

Это выражение служит альтернативой (20) и вместе с (29) дает представление об измерительных возможностях ячейки на рис. 1.

2. Диагностика. Чувствительность наблюдаемых характеристик МДП-структуры к статистическим свойствам полупроводящей среды привлекает особое внимание.

В электрон-дырочной статистике эта зависимость носит дежурный характер. Имеется много независимых способов определения необходимых параметров теории:

величину запрещенной зоны  $E_g$  собственного полупроводника и значения  $m_e, m_h$  эффективных масс. В результате расчет дебаевской длины, входящей в определение (27), носит, скорее, технический (проверочный) оттенок.

По сложившейся традиции [2,12,13], жидкие электролиты имеют свою статистику, не всегда совпадающую с деталями электрон-дырочной. Разница в том, что свойства жидких сред (в том числе и заряженных растворов) не удается трактовать в квазичастичных терминах. Жидкость не содержит одночастичных возбуждений с большой длиной пробега, отсутствуют их спектральные характеристики и, как следствие, нет формальных оснований для использования общих методов идеальной статистики. Тем не менее существует альтернатива электрон-дырочному подходу, не требующая в своей основе представлений о газе возбуждений. Речь идет о формализме обратимых химических реакций, пригодном для описания процессов диссоциации в заряженных растворах.

В принципе, оба статистических направления должны приводить к одинаковым равновесным результатам. Пример такой согласованности дает статистика фотонов. Здесь прямые расчеты распределения фотонов по энергиям (формула Планка [31,32]) и рассуждения Эйнштейна по этому поводу [33] с использованием понятия обратимых потоков согласованы между собой. В полупроводниках не все так благополучно. Оба подхода взаимны, пока в статистических построениях не принимает участие промежуточное понятие, именуемое «положение уровня Ферми  $E_F$  в запрещенной зоне полупроводника». Если не так — возникают разночтения. В электрохимии обратимых химических реакций понятие  $E_F$  не фигурирует вообще. Как следствие, отсутствует состояние «собственный электролит». Нет возможности говорить об акцепторах в качестве альтернативы донорам. Постулируется 100-процентная степень диссоциации в так называемых «сильных» электролитах, хотя в этом нет никакой необходимости (возможно их регулярное, по аналогии со «слабыми», описание). И хотя закон действующих масс (ЗДМ) [32,34], в принципе, гарантирует однозначность определения равновесий разного происхождения, проследить за ней на деле удается не всегда.

Для воды как собственного полупроводника предлагается следующая схема рассуждений, сближающая выводы двух подходов. Воспользуемся формализмом электрон-дырочной статистики [16–18,22] для определения заряженных составляющих воды как электролита:  $n_+$  отвечает плотности протонов  $H_+$ , определение  $n_-$  характеризует плотность гидроксила  $OH_-$ :

$$n_- \simeq n_-^0 \exp[(E_F - E_g)/T], \quad n_-^0 = 2 \left( \frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (31)$$

$$n_+ \simeq n_+^0 \exp[(-E_F)/T], \quad n_+^0 = 2 \left( \frac{2\pi m_+ T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (31a)$$

$$E_F \simeq \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} T \ln \frac{m_+}{m_-}, \quad \text{если } n_- = n_+. \quad (32)$$

Здесь  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $E_F$  — положение уровня Ферми в запрещенной зоне. Явный вид  $E_F$  (32) возникает из требования локальной нейтральности ( $n_- = n_+$ );  $m_+$  и  $m_-$  — эффективные массы заряженных возбуждений. Все энергии отсчитаны от потолка валентной зоны. Смысл констант  $m_+$ ,  $m_-$ , имеющих размерность массы, предстоит определить.

Произведение  $n_+ n_-$  плотностей (31), (31a)

$$n_+ n_- = 4 \left( \frac{2\pi T}{h^2} \right)^3 (m_+ m_-)^{3/2} \exp[-(E_g/T)] \quad (33)$$

оказывается не зависящим от параметра  $E_F$ . Эта формула для  $n_+ n_-$  роднит ее своей структурой с утверждениями (34) закона действующих масс относительно константы, называемой «ионное произведение воды»  $K_{H_2O}$ .

Одна из фундаментальных проблем электрохимии — определение большого числа различных констант ионных равновесий. Простейший пример из этого ряда — ионное произведение воды  $K_{H_2O}$ :

$$K_{H_2O} = \alpha_{aq}^2, \quad (34)$$

где  $\alpha_{aq}$  из (2). Константа диссоциации  $K_{H_2O}$  тщательно измерена разными средствами. Хронология ее измерений в единицах  $K_{H_2O} \cdot 10^{14}$  начинается с конца XIX века [13].

Таблица 1. Хронология измерений константы диссоциации воды  $K_{H_2O}$

Автор	Метод	$K_{H_2O} \cdot 10^{14}$
Аррениус, 1883 г.	Потенциометр	1,26
Кольрауш, 1894 г.	Кондуктометр	1,17
Лунден, 1907 г.	Кондуктометр	1,04
Конольт, 1907 г.	Кондуктометр	0,81
Лоренц и Бохи, 1907 г.	Потенциометр	1,23
Льюис и Рэндл, 1923 г.	Теплоты реакций	1,002
Бьерум, 1929 г.	Потенциометр	1,0045
Робертс, 1930 г.	Потенциометр	0,989
Ньютон и Болингер, 1930 г.	Потенциометр	1,020
Харнед и Хамер, 1933 г.	Потенциометр	1,008

В этом ряду отметим книгу Робинсона, Стокса [12], содержащую эмпирические данные о температурной зависимости константы диссоциации чистой воды  $K_{H_2O}(T)$ :

$$\lg K_{H_2O} = \frac{A_1}{T} + A_2 + A_3 T, \quad (34a)$$

$$A_1 = 4471,33 \text{ К}, \quad A_2 = -6,0846, \quad A_3 = +0,017053.$$

На всех обозначенных этапах измерения  $K_{H_2O}$  использовались методики с контактами между электролитом и металлическими пластинами (погруженный в электролит водородный (индикаторный) электрод — платиновая плата, покрытая платиновой чернью, а также электрод сравнения, как правило, серебряная пластина, покрытая хлоридом серебра, см. описание методики в [13]). Результаты измерений достаточно близки между собой. Надо иметь в виду, однако, что используемые в приведенной хронологии методики практически идентичны (контакт металла с электролитом), differing лишь второстепенными деталями. В предлагаемом способе измерений констант ионных равновесий на базе ячейки на рис. 1 критичных контактов электролита с поверхностью металла нет вообще (за исключением омического обмена зарядами с заземленным дном (3 на рис. 1) металлической кюветы, что необходимо при работе с ячейкой в режиме рис. 4). Если же говорить о диагностике, можно не устраивать в ячейке границу жидкость–пар, а работать с твердым диэлектриком, заменяющем в МДП-структуре вакуумный промежуток. Это позволяет значительно упростить изготовление ячейки, исключить проблемы с параметром  $\lambda/h$  и заметно повысить надежность диагностики.

Нормируя (33) на плотность воды  $n_{aq}$ , получаем соотношение

$$\alpha_{aq}^2 = 4 \left( \frac{2\pi T}{h^2} \right)^3 (m_+ m_-)^{3/2} \exp(-E_g/T) / n_{aq}^2, \quad (35)$$

дающее повод приравнять формулы (35) и (34):

$$K_{aq}(T) = 4 \left( \frac{2\pi T}{h^2} \right)^3 (m_+ m_-)^{3/2} \exp(-E_g/T) / n_{aq}^2. \quad (36)$$

Эмпирическая зависимость  $K_{aq}(T)$  оформлена в виде (34a) [12]. Логарифмируя (36) с учетом

$$\lg K_{aq}(T) = M \ln K_{aq}(T), \quad M = 1/\ln 10 = 1/2,33$$

и чисел (34a), имеем

$$2,33 \left( -\frac{A_1}{T} + A_2 + A_3 T \right) = -\frac{E_g}{T} + \ln \left[ 4 \left( \frac{2\pi T}{h^2} \right)^3 (m_+ m_-)^{3/2} / n_{aq}^2 \right]. \quad (37)$$

Сравнение левой и правой частей (37) говорит о том, что константа  $A_1$  из (34а) имеет смысл энергетической щели в определении воды как собственного электролита:

$$2,33A_1 = E_g. \quad (38)$$

Остатки этой формулы связывают известные числа  $A_2, A_3$  с произведением  $m_-m_+$ :

$$2,33(A_2 + A_3T) = \ln \left[ 4 \left( \frac{2\pi T}{h^2} \right)^3 (m_-m_+)^{3/2} / n_{aq}^2 \right], \quad (39)$$

давая повод выразить эти массы через  $A_2, A_3$ .

Комментируя результаты (33)–(39), отметим некоторые нюансы в их использовании. Соотношение (39) дает одну связь между числами  $A_2 + A_3T$  эмпирического закона (34а) и константами  $m_+, m_-$ . Этого достаточно для работы с уравнениями (23) задачи об экранировании, так как ее обслуживает комбинация  $m_-m_+$ . Исходные определения  $n_+$  (31а),  $n_-$  (31) содержат массы отдельными множителями, но для выполнения требования локальной нейтральности ( $n_- = n_+$ ) важно соучастие определения  $E_F$  (32), согласующее систему определений с требованием локальной нейтральности в системе ионов с разными массами.

Если же речь идет о контактных задачах (например, контакт металл–электролит или равновесие в задаче об осмотическом давлении в контактирующих через полупроницаемую перегородку растворах), где необходимо знать реальные свойства  $E_F$  контактирующих сред, одной связи (39) недостаточно. Приходится оценивать отношение  $m_+/m_-$ , входящее в определение  $E_F$ , их атомными значениями. Либо прибегать к отдельным оценкам  $m_+, m_-$ , пользуясь возможностью их определения через две константы:  $K_{aq}(T)$  и  $K_d(T)$ , где  $K_d(T)$  — константа диссоциации из закона Освальда (подробнее см. Приложение 2).

Таким образом, данный раздел содержит согласованное определение воды как собственного электролита и методические предложения убеждают в справедливости предлагаемого. На этом пути удастся разобраться с деталями явления экранирования, ввести понятия ширины  $E_g$  запрещенной зоны собственного электролита и положения уровня Ферми  $E_F$  в ней, определить для воды ширину  $E_g$  ( $E_g \simeq 2,3 \cdot 4500$  К (38)), подчеркивая коллективность происхождения этого параметра, и т.д. Энергия активации в свойствах воды сродни энергии активации в определении плотности вакансий твердого тела.

#### 4. Развитие неустойчивости на поверхности электролита во внешнем электрическом поле

Задача о полевой устойчивости границы пар–жидкость проводящей жидкости, вызывающая до настоящего времени повышенное внимание, заслуживает специального обсуждения.

1. Первоначально авторов [19,20] интересовали условия потери устойчивости границей жидкость–пар для разных проводящих сред, в том числе и чистых диэлектриков (ртуть, вода, трансформаторное масло и т.п.). Методически пробой фиксировался появлением в критических условиях переноса заряда через фазовую границу из глубины жидкости на приемный коллектор (см. рис. 1). Перенос может возникать с участием заряженных капель, возникающих на границе раздела за счет потери ею устойчивости в металлическом сценарии (Тонкс, Френкель [11,35,36]). Но имеется и чисто диэлектрический сценарий развития событий (Зайцев, Шлиомис [37,38]). Такая версия пробоя (захват диэлектрическими каплями ионов электролита) вполне реальна и должна служить альтернативой при обсуждении данных [19,20]. Кроме того, проблема интересна сама по себе.

Обратимся к электрогидродинамическим явлениям на диэлектрической границе жидкость–пар во внешнем поле, нормальном поверхности раздела. В классической постановке влияние свободных зарядов на происходящее отсутствует вообще. Речь идет о пондеромоторных силах, возникающих в жидком диэлектрике при наличии внешнего поля и пространственных неоднородностей диэлектрической постоянной [11]. На границе раздела жидкость–пар с электрическим полем, нормальным поверхности жидкости, оба фактора присутствуют в полной мере, оказывая дестабилизирующее влияние на динамику поверхностных колебаний жидкости. Как показано авторами [37,38], существует порог устойчивости  $E_0$  электрического происхождения, выше которого плоская граница жидкость–пар в поле силы тяжести теряет свойство зеркальности:

$$E_0^2 = 8\pi \frac{\varepsilon(\varepsilon+1)}{\varepsilon_2(\varepsilon-1)^2} \sqrt{(\rho_1 - \rho_2)g\alpha}, \quad \varepsilon = \varepsilon_1/\varepsilon_2, \\ k_0 = \sqrt{(\rho_1 - \rho_2)g/\alpha}. \quad (40)$$

Здесь  $\rho_1, \rho_2$  — плотности контактирующих сред (для определенности  $\rho_2 < \rho_1$  и область с  $\rho_2$  находится в верхней полуплоскости),  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  — соответствующие диэлектрические постоянные,  $\alpha$  — поверхностное натяжение на границе жидкость–пар,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $k_0$  — волновое число, на котором впервые развивается неустойчивость.

В полях, слегка превышающих критическое значение (40), возможна реконструкция жидкой границы в разных вариантах: так называемом «жестком» либо «мягком» сценариях [37]. Речь идет о формуле

$$ak_0 = \sqrt{F(\varepsilon)(E - E_0)/E_0}, \quad a = \alpha/(g\rho), \quad (41)$$

$$F(\varepsilon) = \frac{32(\varepsilon+1)^2}{[42\varepsilon - 11(\varepsilon^2 + 1)]}, \quad (42)$$

где  $a$  — капиллярная длина.

Характер неустойчивости определяется знаком функции  $F(\varepsilon)$ . Эта величина положительна при  $\varepsilon_*^{-1} < \varepsilon < \varepsilon_*$ , где  $\varepsilon_* \sim 3,54$ . Для таких значений  $\varepsilon$  должен наблюдаться мягкий режим развития неустойчивости: вблизи критического поля  $E_0$  амплитуда искривления поверхности растет пропорционально  $\sqrt{E - E_0}$ . При  $\varepsilon > \varepsilon_*$  неустойчивость жесткая (реконструкция появляется с конечных значений амплитуды гофрировки). Дальнейшее увеличением поля в область  $\delta E/E_0 \geq 0,1$  ведет к разрушению гофрированного состояния [37] и развитию пробойных явлений. Для жидкого диэлектрика пробой означает потерю зеркальности поверхности жидкости. Возникающие капельки интегрально нейтральны, и потому не уносятся однородным полем на бесконечность, оставаясь в поле силы тяжести вблизи геометрического положения жидкой границы.

Следующая из (40)–(42) возможность статической реконструкции теряющей устойчивость жидкой границы выглядела оригинальной (к моменту публикации [37]) среди многочисленных неустойчивостей динамики жидкости. В этом специальная ценность предсказаний [37], где сам факт существования устойчивых гофрированных состояний на жидкой, теряющей устойчивость в смысле (40), поверхности был предсказан впервые.

Информация (41), (42) доступна экспериментальной проверке с использованием свойств группы криогенных жидкостей.

Данные табл. 2 подобраны в том числе и с целью определения границы  $\varepsilon_*$ . Криогенные данные взяты из работ [39,40]. Информацию со спиртами можно найти в большом числе справочных изданий. Появление спиртов в числе претендентов на обнаружение границы  $\varepsilon_*$  обусловлено низкой температурой их затвердевания. Это позволяет избежать кристаллизации границы жидкость–пар и возможной диссоциации молекул спирта на заряженные составляющие (как это происходит с водой). Критическая точка  $\varepsilon_*$  находится за пределами криогенного ряда в области, использующей возможности глубоко охлажденных спиртов.

Таблица 2. Диэлектрические постоянные криогенных жидкостей

Жидкость	He	Ne	Ar	Ks	Kr	Спирт
$\varepsilon$	1,05	1,30	1,51	1,66	1,88	2–20

Реальные эксперименты с реконструкцией плоской границы жидкого диэлектрика в электрическом поле нам неизвестны. Имеется версия задачи о реконструкции свободной поверхности магнитной жидкости [38]. Формально речь идет о замене диэлектрической на магнитную восприимчивость и внешнего электрического на магнитное поле. При этом формулы вида (40)–(42) сохраняют свой смысл. Отметим также, что в теории жидких сред появилась самостоятельная область — «электродинамика», имеющая дело с потерей ус-

тойчивости во внешнем поле различных жидких поверхностей: струй, капель, менисков (см. обзор [41]).

Относительно небольшая ионная составляющая воды (или других слабо проводящих сред) оказывает заметное влияние на ее макрохарактеристики. В режиме с постоянным внешним полем  $E(t)$  (медленно меняющимся со временем в объеме) заряды жидкости поднимаются к свободной границе жидкости, постепенно заряжая ее. При достижении критического значения  $n_s^c$  поверхность жидкости теряет устойчивость согласно металлическому сценарию Тонкса–Френкеля [4,40,41] (гофрированная, заряженная поверхность жидкости остается эквипотенциальной):

$$en_s^c = \sigma_c, \quad \sigma_c^4 = \rho_{aq} g \alpha_{aq} / (4\pi^2), \quad (43)$$

где  $\rho_{aq}$  — плотность воды,  $\alpha_{aq}$  — поверхностное натяжение на границе вода–пар. Для воды  $\rho_{aq} \simeq 1 \text{ г/см}^3$ ,  $\alpha_{aq} \simeq 72,75 \text{ эрг/см}^2$ ,  $\sigma_c \simeq 3,667 \text{ СГСЕ}$ . Отвечающая такой плотности заряда поверхностная плотность ионов имеет масштаб  $n_s^c \leq 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Но самое важное — выполнение неравенства

$$\frac{E_0^2}{(4\pi\sigma_c)^2} \simeq \left(1 + \frac{3}{\varepsilon_{aq}}\right) > 1, \quad \varepsilon_{aq} \gg 1. \quad (44)$$

Здесь  $E_0^2$  из (40),  $\sigma_c$  из (43), для воды  $\varepsilon_{aq} \sim 80$ . Другими словами, критическая точка (43) предшествует порогу (40). И как следствие, интересные предсказания относительно возможных деталей реконструкции жидкой поверхности в режимах (41), (42) практически оказываются недоступными для наблюдений.

2. Определение (44) выглядит подходящим для обоснования «металлической терминологии» в определении границы устойчивости, использованной авторами [19,20]. В самом деле, постепенно повышая разность потенциалов на управляющих электродах ячейки (рис. 1), наткнемся на распадную точку (43), достаточно близкую к критическому полю (40), если речь идет о воде. В области  $E > E_c$  граница теряет устойчивость с появлением возможности переноса заряда через ее геометрическое положение (в этом суть методики [19,20] для фиксации порога устойчивости). Но только этих свойств металлического сценария распада недостаточно для понимания деталей происходящего на поверхности жидкости, теряющей устойчивость. Как выяснилось в дальнейшем [42–45], граница заряженной антипленки способна к метастабильной гофрировке (явление, впервые отмеченное теоретически в диэлектрическом сценарии развития неустойчивости [37], см. формулы (40)–(42)). Следовательно, пробойные явления [19,20] сопровождают не потерю границей жидкость–пар своей плоской формы, а распад ее гофрированного состояния.

Оптические наблюдения за развитием процесса неустойчивости в условиях [42–45] дают возможность убе-

даться (см. рис. 7) в существовании метастабильной гофрировки на интервале  $U_{c1} \leq U \leq U_{c2}$ , где первое критическое поле Тонкса–Френкеля определено разными авторами для произвольных значений параметра  $kd$  [19,20,46,47]. В пределе малых значений  $kd \ll 1$  конечный результат для  $U_1$  легко воспроизводится. Для тонкой антипленки деформационная часть задачи относительно возмущения  $\xi_0$  имеет вид

$$\xi_0 \propto \frac{U^2}{(h - \xi_0)^2}. \quad (45)$$

В области малых  $\xi_0 \ll h$  возмущение  $\xi_0$  растет беспороговым образом по закону  $\xi_0 \propto U^2$ . Однако в области  $\xi_0 \geq \xi_0^{\text{crit}}$ ,  $\xi_0^{\text{crit}} = h/3$  решение уравнения механического равновесия перестает существовать. При этом критическое поле  $U_{c1}$  равно

$$U_{c1}^2 \simeq \left(\frac{2}{3}\right)^3 U_0^2, \quad U_0^2 = 4\pi\rho gh^3. \quad (46)$$

А критическое волновое число  $k_0$ , принимающее в массивном случае конечное значение (40), для тонких пленок стремится к нулю:  $k_0(h \rightarrow 0) \rightarrow 0$ .

Измерения [43–45] дают возможность проследить за свойствами  $U_{c1}$  в оригинальной манере. Критические условия появления гофра, т.е. переход пленки через порог (46), представлены на рис. 8 зависимостью критического поля  $U_{c1}(T)$  от температуры. Эта зависимость возникает по двум причинам. Во-первых, за счет изменения плотности жидкого водорода. Кроме того, меняется расстояние  $h$  от поверхности жидкости до управляющего электрода вследствие перераспределения водорода между жидкой и газообразной фазами в замкнутом контейнере с фиксированной полной массой.

В области  $U_{c1} \leq U \leq U_{c2}$  характерная обратная длина  $\tilde{\kappa}$  для структуры возникающего гофра отлична от нуля и своего «массивного значения»  $\kappa_0$  (40) [7]:

$$\tilde{\kappa}^2 = \kappa_0^2 \left[ \frac{U^2}{4\pi(d - \langle \xi \rangle)^3 \rho g^*} - 1 \right]. \quad (47)$$

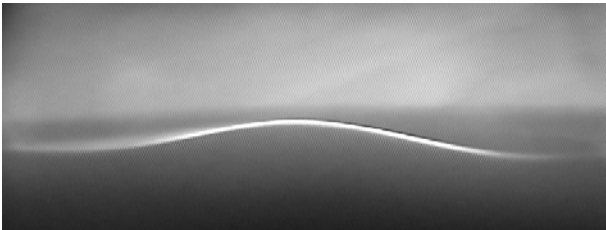


Рис. 7. Фотография заряженной поверхности жидкого водорода в устойчивом гофрированном состоянии в области  $U_{c1} \leq U \leq U_{c2}$  [45]. Обращает на себя внимание характерная кривизна профиля, гораздо меньшая (его радиус сравним с латеральным размером ячейки), чем можно было бы ожидать, манипулируя просто капиллярной постоянной (см. комментарий к (47)).

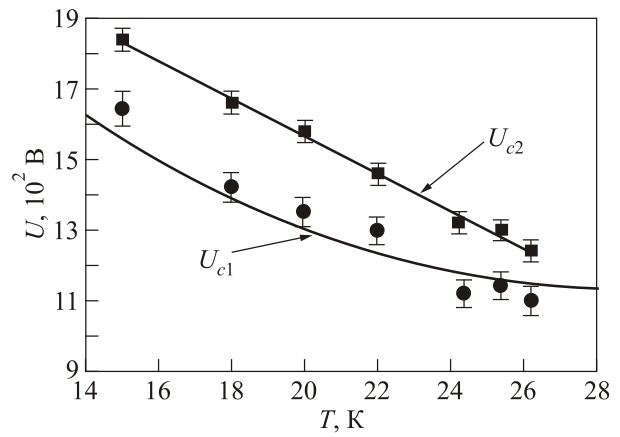


Рис. 8. Температурная зависимость критического напряжения. Пояснения причин зависимости первого критического поля  $U_{c1}$  от температуры содержатся в тексте. Экспериментальные точки и расчетная кривая для  $U_{c1}$  из [45] подтверждают правомерность металлического сценария потери устойчивости. Сплошная линия для второго критического поля  $U_{c2}$  проведена ориентировочно без количественной «поддержки».

Солитон на рис. 7 имеет структуру с учетом этих соображений. Константа  $\kappa_0$ , входящая в определение (47), для жидкого водорода имеет значения: 0,041 см, если  $T = 4,2$  К, и 0,000661 см, если  $T = 1,8$  К. Обращение квадратной скобки (47) в нуль отвечает свойству  $\kappa_0$  при переходе (46). В случае чистой воды  $\kappa_0 = 0,3964$ .

Что касается поля  $U_{c2}$ , его наличие, коррелирующее с формированием гейзера (рис. 9), и детали поведения исследованы «вольт-фарадными» средствами.

3. Ток через границу, возникающий в условиях  $U > U_{c2}$ , имеет разную структуру для металлических и слабо проводящих сред. Поверхность хорошо проводящей жидкости (ртуть) распадается хаотически, как на рис. 10 из обзора Габовича [48]. Что касается слабых проводников, эксперимент выдает качественно иную картину [8], представленную на рис. 4 (см. также данные [15] для воды на рис. 3, подчеркивающие единообразие в поведении  $dQ/dt$  для криогенных и нормальных электролитов). Речь идет о регулярной системе всплесков тока  $dQ/dt$ , как на рис. 2, 3:

$$dQ(t)/dt = dQ(t + T^*)/dt. \quad (48)$$

Здесь  $T^*$  — одно из двух времен, отмеченных в (6), аномально большое не только по сравнению с  $\tau_{\text{jet}}$ , но и на фоне времени  $\tau_{\text{Maxw}}^{\text{aq}}$  (14). Эксперименты [19] не содержали таких подробностей в трактовке  $T^*$ . Для ответа на вопросы (48) понадобились эксперименты [15], представленные на рис. 2, 3, и данные работы [49], собранные на рис. 11.

Серия снимков на рис. 11 показывает, что заряженная струя возникает из вершины конуса Тэйлора (как и на рис. 9). При этом отдельная лунка разряжается не пол-

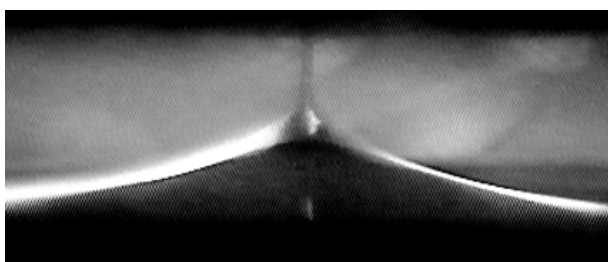


Рис. 9. Вариант образования гейзера на заряженной поверхности водорода [45], свидетельствующий о достижении заряженной поверхностью жидкого водорода критических условий  $U_{c2}$ .

ностью, а с остаточной затравкой ионов, позволяющей сохранить форму конуса, способного аккумулировать ионы, подходящие к поверхности из объема электролита для реализации следующего пробоя. Время  $\tau_{jet}$  самой разрядки оценивается по снимкам рис. 11 (интервал между кадрами (b) и (e)) на уровне  $\tau_{jet} \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  с, коррелируя с оценкой (6) и данными [8,15] на основе рис. 4. Что касается времени заполнения  $T_*$  частично опустошенной лунки, его нет на рис. 11 (здесь зафиксирован одиночный эпизод разрядки), но, очевидно, это время цикла из (48). Его происхождение поясняется измерениями, приведенными на рис. 2, 3, где время выхода релаксационных кривых  $Q(t)$  имеет масштаб, сравнимый с периодом  $T_*$  на рис. 4. Частично происхождение  $T_*$  иллюстрируется данными на рис. 11 из [8] (картина чувствительна к сорту ионов, поднимаемых к поверхности жидкого водорода, а сами измерения дают основание называть заряженный раствор водорода вместе с источником ионов криогенным электролитом). Таким образом, совокупность данных, представленных на рис. 2–4 и рис. 7–11, содержит качественные ответы на вопросы, поднятые работами [19,20] и, в дальнейшем, данными [8,15,49].

Несколько слов о конусе Тэйлора [20], формирующемся в плоской задаче об устойчивости всплесков тока со временем  $\tau_{jet}$  и наблюдаемом авторами [43–45] в форме, приведенной на рис. 9, а также авто-

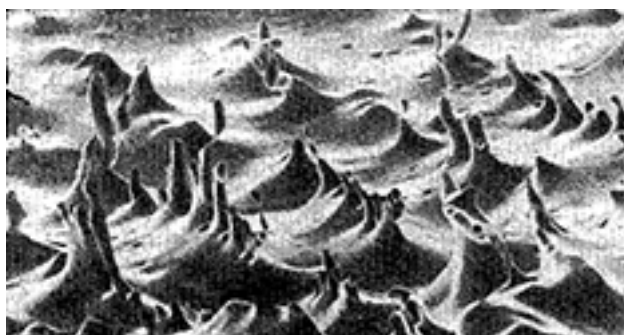


Рис. 10. Кипение металлической поверхности в критических условиях [48].

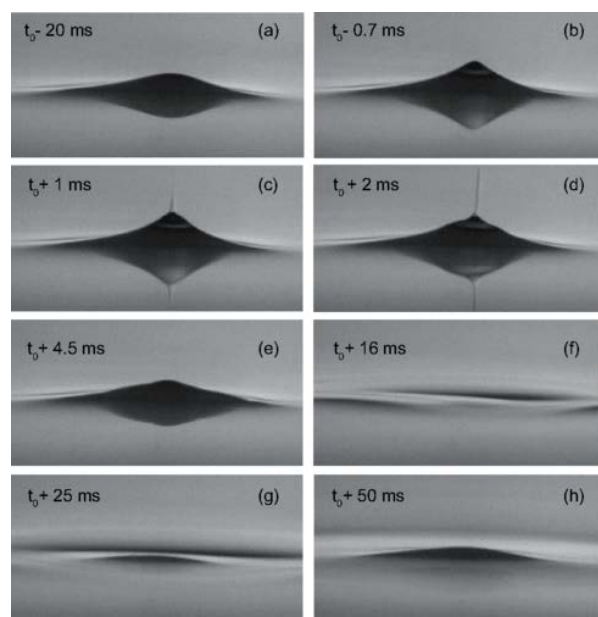


Рис. 11. Серия снимков, иллюстрирующая динамику распада отдельной заряженной антилунки с появлением гейзера, эмиссией зарядов из его сопла и финишем, возвращающим лунку в частично заряженное состояние [49]. Процесс эмиссии захватывает кадры (b)–(e) этой серии.

рами [49] в серии снимков на рис. 11. На поверхности конуса Тэйлора электростатическое давление  $P_E$  зависит от расстояния до оси конуса как  $r^{-1}$  и может уравновешиваться лапласовским давлением  $P_S$ , также имеющим подходящую координатную зависимость  $P_S \propto r^{-1}$ . Баланс сил оказывается количественно точным при специальном угловом растворе конуса  $\theta_0 = 49,3^\circ$ , называемом углом Тэйлора, и нарушается на вершине конуса, не позволяя считать решение Тэйлора равновесным.

Детали описания этого электрогидродинамического образования можно найти в обзоре [41] и расчетах [49]. В целом на этой почве возникло продуктивное направление электрогидродинамики, связанное с поведением струй разного происхождения, срывающихся в газовую область с подложки (металлической либо диэлектрической), имеющей форму осесимметричного острия с вершиной в виде конуса Тэйлора. Обсуждаемый нами «плоский» вариант распада аккумуляционного слоя на поверхности жидкости дает оригинальный пример естественного образования струй с участием конуса Тэйлора без заранее предусмотренного изготовления подложки в виде конусообразного пьедестала.

Особенно интересен контраст между картинками на рис. 10 и 11, вызывающий мысли о возможности коллективного, когерентного развития неустойчивости на заряженной поверхности слабо проводящей жидкости. Пока этот вывод недостаточно обоснован с точки зрения коллективности происходящего (участие в скачках  $Q(t)$  одновременно более одной струи (рис. 11), эмиттирующей ионы из объема электролита на приемный

коллектор). Оценки эффективных размеров многозарядных лунок, возникающих в МДП-структурах, заполненных водородом либо водой, говорят о том, что эмиссия (извержение), скорее всего, происходит с участием одного, периодически возбуждающегося гейзера. В этом случае когерентность функции  $Q(t)$  вида (48) объясняется заметно проще, чем коллективная версия происходящего, так как не требуется временных корреляций между различными источниками эмиссии. Периодичность наблюдаемых автоколебаний здесь вполне объясняется снимками на рис. 11, дающими основание полагать, что отдельная лунка извергает порции заряда периодически, дожидаясь своего очередного критического заполнения на временах  $T_*$ . Но даже в этом упрощенном сценарии автоколебаний свойство (48) дает основание говорить о том, что критически возбуждаемая поверхность электролита находится в регулярно стационарных условиях. Неустойчивость такого сорта можно вполне отнести к разряду *self-limited instability*. Пробой жидкой поверхности контролируется процессами, формирующими время  $\tau_{jet}^{aq}$ . А пополнение зарядами обедненной очередным извержением отдельной многозарядной лунки до нового критического состояния контролируется объемными источниками ионов. Это может быть радиоактивная таблетка в криогенных экспериментах [8]. Либо естественный процесс диссоциации в объеме нормального электролита [15].

Понятие *self-limited instability state* формируется как таковое, начиная с работ о развитии неустойчивости заряженной поверхности гелия во внешнем поле. Теряя устойчивость на механическом уровне (за деталями этого процесса можно проследить с хорошей воспроизводимостью визуально, см. [7]), деформация поверхности гелия не развивается во времени с нарастающей амплитудой (как это положено в линейном описании эффекта [11]), а переходит после некоего времени релаксации в стационарное гофрированное состояние с определенными периодом и амплитудой возмущения [7]. Стационарная теория позволяет разобраться со структурой гофрировки заряженной поверхности гелия, предсказывая большое число наблюдаемых экспериментально деталей, что было бы весьма затруднительно, работая с исходными нелинейными уравнениями, дающими возможность следить за временной зависимостью развития неустойчивости (как это происходит, к примеру, в спиновальном распаде различных растворов).

## 5. Резюме

Обсуждаются методические возможности изучения вольт-фарадных явлений в широко используемых плоских структурах металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-системы, см. рис. 1), включая варианты таких сэндвичей с участием криогенных и нормальных электролитов. Показано, что описание релаксационных явлений в МДП-сэндвичах оптимально с использованием

$Q$ -формализма, где  $Q(t)$  — текущее значение эффективной плотности заряда в аккумуляционном слое на поверхности полупроводника.

Отмечено, что  $Q(t)$ -кинетика в силовом приближении без учета диффузионных процессов далека от реальной картины происходящего. Характерное время силовой релаксации, представленной формулами (11)–(13), контролируется временем Максвелла  $\tau_{Maxw}$ . Для чистой воды это время  $\tau_{Maxw}^{aq}$ , имеющее масштаб ее обратной проводимости  $\sigma_{aq}^{-1}$ , оценивается при комнатной температуре как  $\sigma_{aq}^{-1} \sim 10^{-4}$  с (справочные данные). В то же время наблюдаемые характерные времена  $\tau_{relax}^{aq}$  заметно длиннее:  $\tau_{relax}^{aq} \gg \tau_{Maxw}^{aq}$  (см. рис. 2, 3). Расчетные и наблюдаемые значения  $\tau_{relax}^{aq}$  удастся сблизить, привлекая к описанию  $Q(t)$ -кинетики диффузионную составляющую задачи о релаксации (см. Приложение 1 и данные рис. 12).

Предложено систематическое (т.е. с использованием полупроводниковой идеологии) описание вольт-фарадных характеристик МДП-системы для стационарно заполненного аккумуляционного слоя. Вариант с участием в МДП-структуре жидких электролитов нуждается в модификации статистики электролитов, дающей возможность использовать в задаче об экранировании полупроводящих определений: ширина запрещенной зоны, положение уровня Ферми и т.д. Такое соответствие удастся реализовать с использованием в сопрягающих уравнениях характерных констант диссоциации: константа диссоциации воды  $K_{aq}(T)$  и константа диссоциации  $K_d(T)$  в законе Освальда — теории разбавленных электролитов на водной основе. Формализм содержит возможности объяснения особенностей частотной зависимости диэлектрической постоянной  $\epsilon_{\perp}$  разбавленных электролитов в условиях ортогональности возбуждающего поля границе раздела жидкость–пар. Этой же природы низкочастотные свойства электролитического конденсатора. Теория полезна для диагностики термодинамических свойств разбавленных электролитов без привлечения транспортных методик.

Обсуждается положение дел в задаче о потере устойчивости заряженной поверхностью жидкого электролита в нормальном электрическом поле. Уточнена природа пробойных явлений, определяющих периодически-ступенчатое поведение функции  $Q(t)$  на рис. 3, 4, 11 (согласно Тэйлору с соавторами [19,20], пробои возникают по достижении на границе жидкость–пар критических условий, обозначенных на рис. 8 через  $U_{c1}$ ; в действительности скачки  $Q(t)$  отвечают развитию гейзерных струй вдоль линии  $U_{c2}$  на рис. 8). Очередные струи развиваются на вершинах многозарядных «холмов» (рис. 7), когда угол заострения вершины приближается к критическому, называемому углом Тэйлора (см. рис. 9 и 11).



Сам сценарий «извержения» запечатлен на серии снимков рис. 11. Время извержения  $\tau_{\text{jet}}$  присутствует на этих скоростных снимках между кадрами (b)–(e). Дополнительно отметим, что форма «холма» с критичным заострением Тэйлора, численно посчитанная в [49], имеет почти плоский пьедестал, в отличие от стандартных задач с конусом Тэйлора [41] (различные распылители), где струя срывается с пьедестала, имеющего форму иглы Тэйлора. Что касается времени  $T_* \gg \tau_{\text{jet}}$ , определяющего «расстояние по времени» между соседними извержениями, его длительность коррелирует со временем  $\tau_{\text{relax}}^{\text{aq}}$  (см. рис. 2 и 3), поддерживая предположение об участии слабо проводящей жидкости в очередной зарядке «холмов» на рис. 9.

Бросающаяся в глаза «когерентность» сигнала  $Q(t)$  на рис. 3, 4 и 11

$$dQ(t)/dt = dQ(t+T_*)/dt,$$

имеет, скорее всего, одноканальное происхождение. В этом случае когерентность функции  $Q(t)$  вида (48) объясняется заметно проще, чем коллективная версия происходящего, так как не требуется временных корреляций между различными источниками эмиссии. Периодичность наблюдаемых автоколебаний здесь вполне объясняется снимками на рис. 11, дающими основание полагать, что отдельная лунка извергает порции заряда периодически, дожидаясь своего очередного критического заполнения на временах  $T_*$ . Но даже в этом упрощенном сценарии автоколебаний свойство (48) дает основание говорить о том, что критически возбуждаемая поверхность электролита находится в регулярно стационарных условиях. Неустойчивость такого сорта можно вполне отнести к разряду *self-limited instability*. Пробой жидкой поверхности контролируется процессами, формирующими время  $\tau_{\text{jet}}^{\text{aq}}$ . А пополнение зарядами обедненного очередным извержением отдельной многозарядной лунки до нового критического состояния контролируется объемными источниками ионов. Это может быть радиоактивная таблетка в криогенных экспериментах [8]. Либо естественный процесс диссоциации в объеме нормального электролита [15].

Авторы благодарны Г. Колмакову, К. Коно, П. Лейдеру, П. Морозкину, С. Назину, А. Варламову за плодотворное сотрудничество и многочисленные полезные обсуждения затронутых проблем. Деятельность в целом поддержана грантом MAGENTA (HORIZON 2020), grant agreement 686767.

### Приложение 1. Диффузионная кинетика образования аккумуляционных слоев

Стандартным аргументом в пользу силовой трактовки возбуждения объемных токов  $\mathbf{j}$

$$\mathbf{j} = \sigma \nabla \varphi, \quad (\text{П1.1})$$

ответственных за образование зарядов  $Q(t)$ , является отсутствие возмущения объемной плотности подвижных зарядов однородным транспортным электрическим полем. Однако пользуясь ею, т.е. считая, что  $\text{div } \mathbf{j} = 0$  с  $\mathbf{j}$  из (П1.1), нельзя прийти к дебаевской структуре аккумуляционных слоев, к чему ведет стационарная картина происходящего. Убедиться в существенности диффузионной составляющей, необходимой для формирования аккумуляционного слоя, когда

$$\mathbf{j} = \sigma \nabla \mu, \quad (\text{П1.2})$$

можно лишь одним способом, решая задачу о релаксации с использованием формулы (9). Здесь  $\mu$  — электрохимический потенциал полупроводящей среды. Такая программа выполнена в работе [27] безотносительно к возможностям прямого наблюдения кинетики  $Q(t)$  емкостными средствами. Приведем результирующую часть в основном численных расчетов [27].

1. Диффузионный сценарий релаксации. Использование максвелловского времени релаксации (10) в качестве основы для наблюдаемых релаксационных явлений на рис. 2, 3 свидетельствует о его непригодности в этом качестве. Выход из положения подсказывают расчеты [27] поведения  $n_s(t)$  с последовательным учетом диффузионных явлений, сопровождающих релаксацию  $n_s(t)$  в ячейке с запертыми концами при начальном возмущении в виде постоянного напряжения на управляющих электродах. Здесь, кроме времени  $\tau_{\text{Maxw}}$ , обозначенного авторами [27]  $\tau_{\text{Deb}}$ ,

$$\tau_{\text{Maxw}} \equiv \tau_{\text{Deb}} = \lambda_D^2 / D_{\pm}, \quad \zeta_{\pm} = e_{\pm} D_{\pm} / T, \quad \lambda_D^2 = \frac{\epsilon T}{2e^2 C_0}, \quad (\text{П1.3})$$

используется также время

$$\tau_c = \sqrt{\tau_{\text{Deb}} \tau_L} = \lambda_D L / D, \quad \tau_L = L^2 / D, \quad (\text{П1.4})$$

намного длиннее, чем  $\tau_{\text{Deb}}$ . В приведенных формулах  $C_0$  — средняя концентрация примесей,  $D_{\pm}$  — коэффициенты диффузии,  $\lambda_D$  — длина Дебая.

В безразмерных определениях следует упомянуть длину Стерна  $\lambda_S$ . Если  $V_{\pm}(t)$  — внешний потенциал на электродах  $x = \pm L$ , то далее предполагается

$$\Phi = V_{\pm} \mp \lambda_S \left( \frac{d\Phi}{dx} \right) \Big|_{x = \pm L}, \quad (\text{П1.5})$$

где  $\lambda_S$  — эффективная толщина компактной части двойного слоя.

В переменных

$$t = \tilde{t} / \tau_c, \quad x = \tilde{x} / L, \quad \psi = e\Phi / T, \quad (\text{П1.6})$$

$$c = \frac{C_+ + C_-}{2C_0}, \quad \rho = \frac{C_+ - C_-}{2C_0} \quad (\text{П1.7})$$

уравнение неразрывности (9) вместе с уравнением Пуассона обезразмериваются для функций  $c(x,t)$ ,  $\rho(x,t)$ ,  $\psi(x,t)$  на интервале  $-1 \leq x \leq +1$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} + \rho \frac{\partial \psi}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} + c \frac{\partial \psi}{\partial x} \right), \quad (\text{П1.8})$$

$$-\varepsilon^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \rho \quad (\text{П1.9})$$

и содержат три безразмерных параметра:

$$v = eV/T, \quad \varepsilon = \lambda_D/L, \quad \delta = \lambda_s/\lambda_D. \quad (\text{П1.10})$$

Уравнения (П1.8)–(П1.10) обобщают задачу (11)–(13) для релаксации  $Q(t)$  без участия диффузии на сценарий с ее максимально полным учетом в предположении о существовании соотношений Эйнштейна. Процедура обезразмеривания эффективна в обоих случаях и выполнена с использованием  $\tau_{\text{Maxw}} \equiv \tau_{\text{Deb}}$  (10), (13), (14) для уравнений (11)–(13), и  $\tau_c \gg \tau_{\text{Deb}}$  (П1.4) в системе (П1.8)–(П1.10). Если реальные процессы в ячейке с запертыми электродами контролируются лишь силовой частью задачи, как это имеет место в (11)–(13), релаксация функций  $c(x,t)$ ,  $\rho(x,t)$  к своим стационарным значениям должна контролироваться временем  $\tau_{\text{Maxw}}$  независимо от способа нормировки управляющих уравнений. Как будет видно ниже, это далеко не так.

2. Решение системы уравнений (П1.8)–(П1.10) с начальными условиями, отвечающими появлению на обкладках ячейки (рис. 1) в момент времени  $t = 0$  разности потенциалов  $\pm v$ , дает для плотности зарядов

$$q(t) = \int_0^1 c(x,t) dx \text{ кривые, качественно имеющие вид}$$

рис. 4 с нулями в начальный момент времени и насыщением разной «высоты» при  $t \gg 1$  (см. серию кривых  $q(t)/q_{\text{max}}$  на рис. 6 из [27]). Рисунок 12 воспроизводит данные рис. 6(b)). В расчетах использованы значения параметров:  $\varepsilon = 0,05$ ,  $\delta = 0; 0,1$ ,  $v = 1; 2; 3$ .

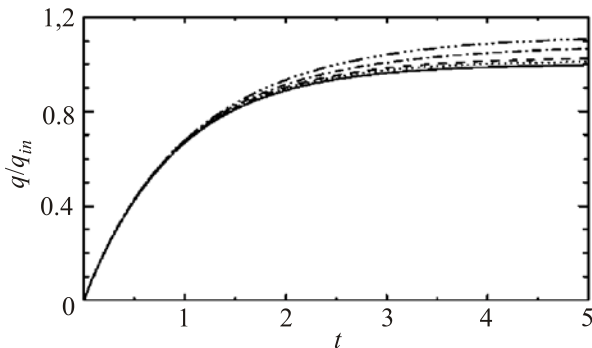


Рис. 12. Решение задачи о релаксационных явлениях в ячейке с запертыми электродами [27]. По оси абсцисс — безразмерное время  $t$  (П1.6). Ордината определяет отношение  $q(t)/q_{\text{max}}$ .

Из результатов рис. 6 [27] важны асимптотики  $q(t)/q_{\text{max}}$  на больших временах  $t > 1$ . На рис. 12 показано, что подстройка имеет место вплоть до значений порядка  $t \simeq 10$ , возрастая с увеличением  $v$ . В интересующих нас терминах это означает, что релаксация  $\tau_{\text{relax}}$  ячейки с запертыми электродами к стационарному состоянию происходит не на временах  $\tau_{\text{Maxw}} \equiv \tau_{\text{Deb}}$ , как это следует из формул (11)–(13), а на гораздо более длинном интервале:

$$\tau_{\text{relax}} \sim 10 \tau_c, \quad \tau_c = \sqrt{\tau_{\text{Deb}} \tau_L} = \tau_{\text{Deb}} L/\lambda_D \gg \tau_{\text{Deb}}, \quad (\text{П1.11})$$

если  $L/\lambda_D \gg 1$ .

Комментируя оценки (П1.11), нетрудно видеть, что если наблюдаемое значение  $\tau_{\text{jet}}$  (6) сравнимо (или меньше) величины  $\tau_{\text{Maxw}} \equiv \tau_{\text{Deb}}$ , времени релаксации  $\tau_{\text{relax}}$  (П1.11) вполне по силам играть роль  $T_*$  в смысле  $T_* \gg \tau_{\text{jet}}$ , обеспечивающем ступенчатость функции  $Q(t)$ . Не настаивая на числах, становится ясно, что для понимания свойств  $T_*$  следует принимать во внимание диффузионные процессы в ячейке с запертыми электродами. Аномальность этого времени на фоне  $\tau_{\text{Maxw}}$  доказывается расчетами [27] и порождает неравенство  $T_* \gg \tau_{\text{jet}}$ , обеспечивающее наблюдаемую ступенчатость  $Q(t)$ .

### Приложение 2. Статистика разбавленных слабых электролитов с использованием констант диссоциации $K_d$ , $K_{\text{aq}}$

Проследим за деталями алгоритма, позволяющего трактовать как полупроводниковые с использованием констант диссоциации  $K_d$ ,  $K_{\text{aq}}$  статистические свойства разбавленных слабых электролитов. Для реализации намеченной программы привлекаются две намеченные выше связи между константами  $K_d$ ,  $K_{\text{aq}}$  (параметры кинетики обратимых химических реакций), с одной стороны, и параметрами  $m_-$ ,  $m_+$ , дающими представление о микроструктуре полупроводника — с другой. В искомом сопряжении масса  $m_+$  как параметр характеризует свойства протона (гидроксония), выраженные через  $K_d$ ,  $K_{\text{aq}}$ . Масса  $m_-$  имеет отношение к отрицательному иону — гидроксилу.

Первое из двух уравнений искомого сопряжения возникает при сравнении определений плотности зарядов в собственном электролите (воде) и электронном полупроводнике. Для воды, согласно (34), (34а), имеем

$$\alpha_{\text{aq}}^2 = K_{\text{aq}}(T). \quad (\text{П2.1})$$

С другой стороны, имеется полупроводниковая связь (35) в обезразмеренной форме:

$$\alpha_{e,h}^2 = 4 \left( \frac{2\pi T}{h^2} \right)^3 (m_- m_+)^{3/2} \exp \left( -\frac{E_g}{T} \right) / n_{\text{aq}}^2. \quad (\text{П2.2})$$

где  $n_{\text{aq}}$  — плотность воды.

Сравнение (П2.1) и (П2.2) дает первое из двух искомым сопряжений:

$$K_{\text{aq}}(T) = 4 \left( \frac{2\pi T}{h^2} \right)^3 (m_- m_+)^{3/2} \exp\left( \frac{-E_g}{T} \right) / n_{\text{aq}}^2. \quad (\text{П2.3})$$

Эмпирическая зависимость  $K_{\text{aq}}(T)$  оформлена в виде [12]

$$\lg K_{\text{aq}}(T) = -\frac{A_1}{T} + A_2 + A_3 T. \quad (\text{П2.4})$$

$$A_1 = 4471,33 \text{ K}, \quad A_2 = -6,0846, \quad A_3 = +0,017053.$$

Логарифмируя (П2.3) с учетом

$$\lg K_{\text{aq}}(T) = M \ln K_{\text{aq}}(T),$$

$$M = 1/\ln 10 = 1/2,33,$$

и чисел (П2.4), получаем

$$2,33 \left( -\frac{A_1}{T} + A_2 + A_3 T \right) = -\frac{E_g}{T} + \ln \left[ 4 \left( \frac{2\pi T}{h^2} \right)^3 (m_- m_+)^{3/2} / n_{\text{aq}}^2 \right]. \quad (\text{П2.5})$$

Сравнение левой и правой частей (П2.5) говорит о том, что константа  $A_1$  имеет смысл энергетической щели в определении воды как собственного электролита,

$$2,33 A_1 = E_g. \quad (\text{П2.6})$$

Остатки этой формулы связывают известные числа  $A_2, A_3$  (П2.4) с произведением  $(m_- m_+)$ :

$$2,33(A_2 + A_3 T) = \ln \left[ 4 \left( \frac{2\pi T}{h^2} \right)^3 (m_- m_+)^{3/2} / n_{\text{aq}}^2 \right]. \quad (\text{П2.7})$$

Вторая связь между параметрами  $(m_-, m_+)$  и  $(K_{\text{aq}}, K_d)$  образуется с использованием аналогии между следствиями статистики полупроводников  $n$ -типа [16–18] и статистики электролитов в виде закона Освальда [2,12,13,32,34] для разбавленных водных заряженных растворов. Из  $n$ -полупроводимости находим плотность свободных электронов  $n_e$  слаболегированного полупроводника  $n$ -типа в пределе  $E_d \gg T$ . Используя общее решение уравнения для  $E_F$  и его асимптотику в области  $T < E_d$ , получаем для слаболегированного полупроводника  $n$ -типа в пределе  $E_d \gg T$  ( $E_d$  — энергия донорных центров, отсчитанная от дна зоны проводимости)

$$n_e \simeq (2n_d)^{1/2} \left( \frac{2\pi T m_e}{h^2} \right)^{3/4} \exp\left( -\frac{E_d}{2T} \right). \quad (\text{П2.8})$$

Полагая  $\alpha_d = n_e/n_d \ll 1$  и  $C = n_d/n_{\text{aq}}$ , из (П2.8) получаем

$$\alpha_d = \left( \frac{2}{n_{\text{aq}} C} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi T m_e}{h^2} \right)^{3/4} \exp\left( -\frac{E_d}{2T} \right). \quad (\text{П2.9})$$

С другой стороны, закон Освальда статистики электролитов в форме [12]

$$K_d = \frac{\alpha_d^2 C}{1 - \alpha_d}$$

с теми же, что и в (П2.9), определениями  $\alpha_d, C$  в пределе  $\alpha_d \ll 1$  сводится к

$$\alpha_d \simeq C^{-1/2} K_d^{1/2}. \quad (\text{П2.10})$$

Для дальнейшего сравнения определений (П2.9), (П2.10) константа  $K_d$  из (П2.10) снабжена индексом  $d$ .

Интересующее нас второе сопряжение между параметрами  $(m_-, m_+)$  и  $(K_{\text{aq}}, K_d)$  возникает из сравнения формул (П2.9), (П2.10):

$$\left( \frac{2}{n_{\text{aq}} C} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi T m_+}{h^2} \right)^{3/4} \exp\left( -\frac{E_d}{2T} \right) = C^{-1/2} K_d^{1/2},$$

или

$$\left( \frac{2}{n_{\text{aq}}} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi T m_+}{h^2} \right)^{3/4} \exp\left( -\frac{E_d}{2T} \right) = K_d^{1/2}. \quad (\text{П2.11})$$

Правильность избранного для сопряжения пути подчеркивается выпадением из (П2.11) параметра  $C$ . Кроме того, имеем в виду, что для водных растворов роль заряда, выбрасываемого с донора в зону проводимости, играет положительная частица — протон.

Дальнейшее связано с эмпирическим представлением  $K_d(T)$  [12]:

$$\lg K_d(T) = -\frac{A_1^d}{T} + A_2^d + A_3^d T. \quad (\text{П2.12})$$

Для наглядности приведем числа  $A_1^d, A_2^d, A_3^d$ , полученные в [12] (Приложение 12.1) для водного, разбавленного раствора уксуса:

$$A_1^d = 1170,48 \text{ K}, \quad A_2^d = 3,1649, \quad A_3^d = 0,013399.$$

Возводя обе части (П2.11) в квадрат и пользуясь (П2.12), для  $A_1^d$  находим связь

$$2,33 A_1^d = E_d. \quad (\text{П2.13})$$

Остаток

$$\ln \left[ \left( \frac{2}{n_{\text{aq}}} \right) \left( \frac{2\pi T m_+}{h^2} \right)^{3/4} \right] = 2,33(A_2^d + A_3^d T) \quad (\text{П2.14})$$

дополнительно сопрягает  $m_-, m_+$  с  $K_d, K_{\text{aq}}$ , что и требовалось реализовать.

Требования (П2.7), (П2.14) дают общее представление о связи между числами  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_2^d$ ,  $A_3^d$  из  $K_d$ ,  $K_{aq}$  и  $m_-$ ,  $m_+$ . Они демонстрируют возможность согласованного введения понятий энергетическая щель  $E_g$ , положение уровня донора  $E_d$ , согласованное определение понятия «уровень Ферми»  $E_F$  в жидких системах, лишенных преимуществ твердотельной статистики (понятие энергетического спектра для квазичастиц в данной среде). Такая возможность не универсальна (для жидких сред действительно нет шансов говорить о спектре долгоживущих квазичастиц). Но статистически для сопряжения достаточно общих заключений теории обратимых химических реакций и закона действующих масс, не требующих информации о свойствах среды на микроуровне.

Возможность сопряжения (П2.7), (П2.14) поучительна и для полупроводниковой статистики. Она подчеркивает, что нормировка функции распределения  $n_e$  (П2.8), определяющая свойства слаболегированного полупроводника в пределе  $E_d \gg T$ , не случайна. В этом пределе выводы твердотельной статистики должны сопрягаться с гораздо более общими утверждениями теории обратимых реакций. Электрон-дырочная статистика [16–18] правильно трактует существование этой предельной асимптотики, хотя в ее оригинальных началах [16,17] необходимость соответствия не подчеркивалась. Как следствие, оказывается возможным обнаружить сопряжение между микропараметрами теории (массы  $m_-$ ,  $m_+$ ) и константами  $K_d$ ,  $K_{aq}$  теории обратимых реакций. Предварительные соображения на этот счет приведены в [50].

1. С. Wilson, *Proc. Roy. Soc. London A* **87**, 277 (1912).
2. Р. Кубо, *Термодинамика*, Мир, Москва (1970).
3. К. Atkins, *Phys. Rev.* **116**, 1339 (1959).
4. В. Шикин, *УФН* **121**, 457 (1977).
5. В. Эдельман, *УФН* **130**, 675 (1977).
6. В. Шикин, Ю. Монарха, *Двумерные заряженные системы в гелии*, Наука, Москва (1989).
7. В. Шикин, *УФН* **181**, 1241 (2011).
8. А. Левченко, Л. Межов-Деглин, *ФНТ* **22**, 46 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 33 (1996)].
9. Ю. Шикина, В. Шикин, *ФНТ* **42**, 663 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 519 (2016)].
10. В. Шикин, Ю. Шикина, *УФН* **165**, 887 (1995).
11. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Физматгиз, Москва (1959).
12. R. Robinson and R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London (1959).
13. J. Butler, *Ionic Equilibrium*, Reading, Massachusetts (1964).
14. Т. Ando, А. Fauler, and F. Stern, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 43 (1982).
15. А. Levchenko, А. Likhтер, D. Khramov, V.A. Gryaznova, and V.B. Shikin, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 590 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 461 (2015)].
16. А. Wilson, *Proc. Roy. Soc. London A* **133**, 458 (1931).
17. W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, New York (1950).
18. J. Blakemore, *Semiconductor Statistics*, Pergamon Press (1962).
19. G. Taylor, *Proc. Roy. Soc. A* **280**, 383 (1964).
20. G. Taylor and A. McEwan, *J. Fluid Mech.* **22**, 1 (1965).
21. I. Chikina, S. Nazin, and V. Shikin, *Physica B* **460**, 129 (2015).
22. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Физматгиз, Москва (1963).
23. P. Debye and E. Huckel, *Phys. Z.* **24**, 305 (1923).
24. L. Onsager, *Phys. Z.* **28**, 277 (1927); *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938).
25. S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, (1943).
26. V. Shikin, I. Chikina, and S. Nazin, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 712 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 552 (2013)].
27. Z. Martin, Z. Bazant, Katsuyo Thornton, and Armand Ajdari, *Phys. Rev. E* **70**, 021506 (2004).
28. И. Кукушкин, С. Мешков, В. Тимофеев, *УФН* **155**, 219 (1988).
29. А. Ковчевцев, *Структура МДП на основе арсенида индия*, СО АН РФ, Ин-т Физики Полупроводников, Новосибирск (2003).
30. П. Иванов, А. Потапов, А. Николаев и др., *ФТП* **49**, 1061 (2015).
31. М. Planck, *Ann. Phys.* **4**, 561 (1901).
32. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука Москва (1995).
33. А. Einstein, *Ann. Phys.* **20**, 199 (1906).
34. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика*, Мир, Москва (1964).
35. I. Tonks, *Phys. Rev.* **48**, 562 (1935).
36. J. Frenkel, *Phys. Z. Sowjetunion* **8**, 675 (1935); *ЖЭТФ* **6**, 347 (1936).
37. В. Зайцев, М. Шлиомис, *ДАН СССР* **188**, 1261 (1969).
38. М. Шлиомис, *УФН* **112**, 427 (1974).
39. R. Avey and R. Cole, *J. Chem. Phys.* **40**, 146 (1964).
40. K. Mathes, fellow, *IEEE Transactions Electrical Insulations EI-2*, 24 (1967).
41. А. Жакин, *УФН* **183**, 153 (2013).
42. А. Левченко, Е. Теске, Г. Колмаков, П. Лейдерер, Л. Межов-Деглин, В. Шикин, *Письма ЖЭТФ* **65**, 547 (1997).
43. G. Kolmakov, А. Levchenko, L. Mezhev-Deglin, and А. Trusov, *JLTP* **111**, 589 (1998).
44. А. Левченко, Г. Колмаков, Л. Межов-Деглин, М.Г. Михайлов, А.Б. Трусов, *ФНТ* **25**, 333 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 242 (1999)].
45. Л. Абдурахманов, А. Левченко, Л. Межов-Деглин, И. Халатников, *ФНТ* **38**, 1284 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 1013 (2012)].
46. Д. Черникова, *ФНТ* **2**, 1374 (1976) [*Low Temp. Phys.* **2**, 669 (1976)].
47. А. Володин, М. Хайкин, В. Эдельман, *Письма ЖЭТФ* **26**, 707 (1977).
48. М. Габович, *УФН* **140**, 137 (1983).
49. P. Moroshkin, P. Leiderer, Th. Moller, and K. Kono, *Phys. Rev. E* **95**, 053110 (2017).

50. В. Шикин, С. Назин, Ю. Шикина, *Статистика собственных электролитов*, Lap Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, Deutschland (2014).

Вольт-фарадні явища в структурах  
метал-діелектрик-напівпровідник  
(Огляд)

А. Левченко, Л. Межов-Деглін, І. Chikina, В. Шікін

Обговорюються методичні можливості для вивчення вольт-фарадних явищ в плоских структурах метал-діелектрик-напівпровідник (МДН-сендвічі), що широко використовуються, та основні з ефектів, для яких запропонований розгляд виявляється ефективним. Серед них: кінетика утворення двошарних заряджених шарів на поверхні криогенних рідин і в напівпровідникових структурах (інверсійні, акумуляційні шари в МДН-сендвічах, включаючи воду як власний напівпровідник), деталі поведінки діелектричної сталі рідких діелектриків, що містять невелику частку власних іонів, властивості електролітичного конденсатора, нелінійні ефекти, що супроводжують кінетику розпаду поверхні рідкого діелектрика (криогенного або нормального), який втрачає стійкість у зовнішньому електричному полі, нормальному до межі рідина-пар, і т.п. Підкреслюється глибока аналогія між статистичними властивостями води як власного електроліту та електрон-дірковими напівпровідниками. Відзначаються переваги вольт-фарадної діагностики води як власного електроліту.

Ключові слова: власний електроліт, вакуумний електроліт, накопичувальний шар, інверсійний шар, електролітичний конденсатор.

Volt-farad phenomena in MOS  
(metal-oxide-semiconductor) structures  
(Review Article)

A. Levchenko, L. Meghov-Deglin, I. Chikina,  
and V. Shikin

The present paper discusses methodical possibilities for the study of volt-farad phenomena in widely used planar metal-oxide-semiconductor structures (MOS sandwiches) and main effects for which the proposed review turns to be effective. Among those there are the formation kinetics of two-dimensional charged layers on the surface of cryogenic liquids and in semiconductor structures (inversion, accumulative layers in MOS sandwiches including water as an intrinsic semiconductor), the details of behavior of the dielectric constant of liquid dielectrics which contain a small fraction of intrinsic ions, the properties of an electrolytic capacitor, the nonlinear effects which accompany the decay kinetics of the surface of a liquid dielectric (cryogenic or normal one) losing its stability in an external electric field normal to the liquid-vapor interface, etc. A deep analogy between statistical properties of water as an intrinsic semiconductor and electron-hole semiconductors is stressed. The advantages of volt-farad diagnostics of water as an intrinsic semiconductor are mentioned.

Keywords: intrinsic electrolyte, cryogenic electrolyte, accumulation layer, inversion layer, electrolytic capacitor.