

Аккумуляционные слои в криогенных электролитах

I. Chikina¹, В. Шикин²

¹Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, Lions, 91191, Gif-sur-Yvette, France

²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия

E-mail: shikin@issp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 25 мая 2020 г., опубликована онлайн 21 сентября 2020 г.

Плоские криогенные ячейки с источником радиации на одном из управляющих (нулевом) электродах создают перспективные возможности для изучения свойств заряженных аккумуляционных слоев в слабо проводящих средах. Актуальным в этой области остается вопрос о происхождении разных времен релаксации, коротких τ_0 либо длинных $\tau_\infty \gg \tau_0$, при воздействии на среду прямоугольным всплеском управляющего напряжения V_g . Существующий, в основном численный, анализ задачи подтверждает наличие иерархии времен релаксации, но оставляет без должного внимания физическую природу наблюдаемой дисперсии. Обсуждается «автомодельная» версия подстройки аккумуляционного слоя к своему стационарному состоянию. В рамках сценария возникает четкое определение понятий τ_0 и $\tau_\infty \gg \tau_0$. Обнаружена связь τ_∞ с V_g . Отмечено пионерское значение криогенных данных в экспериментальном изучении кинетики аккумуляционных слоев.

Ключевые слова: криогенные электролиты, плоские криогенные ячейки, аккумуляционные слои.

1. Введение

Аккумуляционными слоями принято называть неоднородности $\delta n(\mathbf{r}) = [n_\pm(\mathbf{r}) - n_\pm^0] \neq 0$ в распределении плотности подвижных зарядов на границах объема, занятого проводящей средой [1], где n_\pm^0 — равновесные, однородные, разные по знаку заряда плотности зарядов в объеме жидкости. Причинами неоднородностей $\delta n(\mathbf{r}) \neq 0$ могут служить локальное взаимодействие зарядов с границей либо влияние внешних полей при запрете переноса данного типа зарядов через границу раздела. Исследование релаксационных явлений, сопровождающих образование аккумуляционных слоев, оказывается интересным не только само по себе. Появляется независимый источник информации, полезный для диагностики транспортных свойств разбавленных проводящих сред. Небольшое количество легирующих веществ способствует росту влияния кулоновских корреляций на линейный транспорт в заряженных растворах.

Свое место в ряду слабо проводящих сред занимают заряженные, криогенные жидкости. Кроме уникальной информации о подвижности разнообразных заряженных образований: положительных или отрицательных ионов, заряженных вихревых колец и т. п. [2], появились данные о деталях образования аккумуляционных слоев на границе пар–жидкость [3], требующие специального обсуждения.

Существующие представления о процессах релаксации в заряженных растворах говорят о том, что эта кинетика должна управляться временем τ_0 , имеющим смысл обратной объемной проводимости в каком-либо из приближений: τ_{Maxw} , τ_{Drude} и т. п. [подробнее см. комментарии к формулам (6), (7)]. На практике [3] наблюдаемое время τ_∞ много больше ожидаемого τ_0 : $\tau_\infty \gg \tau_0$. Причины наблюдаемого различия для плоской ячейки с запертыми краями (терминология электрохимической литературы) обсуждаются в настоящей работе.

Речь идет о плоском конденсаторе с геометрическим расстоянием $2d$ между электродами, заполненным проводящим раствором. Electroды изолированы прослойками $\delta \ll d$ от объема жидкости, препятствуя протеканию зарядов из объема на электроды. На управляющие электроды подается напряжение $V_g(t)$, возбуждающее токи в объеме жидкости. Требуется найти отклик системы на приложенное возмущение.

В интересующем нас вопросе об импедансе конденсатора система уравнений содержит гидродинамическое условие неразрывности

$$e_\pm \frac{\partial n_\pm}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}_\pm = 0, \quad \mathbf{j}_\pm(x = \pm d) = 0, \quad e_\pm = \pm |e| \quad (1)$$

вместе с уравнением Пуассона, согласованно учитывающим электрические поля, возникающие в заряженных потоках с разными по величине коэффициентами

диффузии и подвижностями ионов. Здесь $|e|$ — элементарный заряд, n_{\pm}, j_{\pm} — объемные плотности зарядов и плотности токов проводящей среды. Возмущение сводится к наложению на однородную по плотностям n_{\pm} , геометрически ограниченную рамками $x = \pm d$, проводящую систему $\theta(t)$ -образного потенциала V_g . Найдем зависящие от времени распределения $n_{\pm}(x, t)$, включая асимптотики,

$$\begin{aligned} n_{\pm}(x, V_g, t \rightarrow \infty) &\rightarrow n_{\pm}^{\infty}(x, V_g), \\ n_{+}(t=0) = n_{-}(t=0) &= \text{const} = n_0, \\ n_{\pm}(x, t, \varphi) &= n_0 \exp(\pm e\varphi/T), \quad V_g(t) = V_g \theta(t), \\ -d \leq x \leq +d, \end{aligned} \quad (1a)$$

где $\varphi(x)$ — локальное значение электропотенциала из решения уравнения Пуассона с плотностями $n_{\pm}(x, t)$. Предполагается бoльцмановская связь между значениями $n_{\pm}(x, t, \varphi)$ и $\varphi(x)$, T — абсолютная температура среды.

Предлагаемая в обзорной работе [4] трактовка (в основном численная) деталей решения задачи (1) в разных режимах по параметру eV_g/T показывает, что искомые асимптотики существуют, отвечая появлению стационарных распределений $n_{\pm}^{\infty}(x, V_g)$, имеющих смысл аккумуляционных слоев. В результате складывается база для описания вольт-фарадных явлений на границах слабо проводящих сред [такие среды нужны для использования бoльцмановской связи между плотностями зарядов и локальным значением потенциала $\varphi(x)$]. Этот формализм количественно меняет оригинальные (возникшие более ста лет назад, см. [5, 6]) представления о деталях емкостной спектроскопии границ металл-электролит.

Что касается физики происходящего, она оставлена в [4] без должного внимания. В частности, остается открытым вопрос об иерархии времен релаксации, сопровождающих образование *al*-структур (*al* — *accumulation layers*). Обсуждение этой стороны вольт-фарадных явлений на границах слабо проводящих сред также содержится в настоящей работе.

2. Силовой сценарий релаксации

А. Получение сведений о механизмах релаксации в ячейке с запертыми концами начнем с анализа гидродинамического требования неразрывности:

$$e_{\pm} \frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j}_{\pm} = 0, \quad \mathbf{j}_{\pm} = \sigma_{\pm} \mathbf{E}, \quad e_{\pm} = \pm |e|. \quad (2)$$

В определениях (2) плотность тока \mathbf{j} содержит лишь силовую составляющую (вклад диффузии опущен).

Складывая два потока, имеем

$$|e| \frac{\partial(n_{+} - n_{-})}{\partial t} + (\sigma_{+} + \sigma_{-}) \text{div } \mathbf{E} = 0,$$

$$\text{div } \mathbf{E} = \frac{4\pi |e|}{\varepsilon} (n_{+} - n_{-}). \quad (3)$$

Наблюдается разделение переменных на $(n_{+} - n_{-})$ и $(n_{+} + n_{-})$. В общем случае при участии диффузии такого разделения добиться не удается [4].

Уравнения неразрывности (2), (3) в форме

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta n}{\partial t} + \delta n / \tau_{\text{Maxw}} &= 0, \quad \delta n = (n_{+} - n_{-}), \\ 1 / \tau_{\text{Maxw}} &= (\sigma_{+} + \sigma_{-}), \end{aligned} \quad (4)$$

где τ_{Maxw} — так называемое максвелловское время релаксации, страдают неопределенностью. Неясно, как создавать объемное возмущение плотности, обладающее пространственной однородностью. В экспериментах с ячейкой, имеющей замкнутые концы, внешнее поле сдвигает ионные подсистемы относительно фиксированных границ. Должны возникать поверхностные заряды en_s^{\pm} , поэтому желательно трансформировать уравнение (4) к форме, содержащей соответствующую переменную.

В. Это удастся сделать, проинтегрировав уравнение (2) на полуинтервале $0 \leq x \leq d$ (нужен именно полуинтервал, так как на целом интервале $2d$ функция $n_i(x)$ нечетна).

$$\begin{aligned} en_s^{\pm} - j(0) &= 0, \quad n_s^{\pm} = \int_0^d \delta n_{\pm}(x) dx, \\ j(0) &\propto (E - 4\pi en_s). \end{aligned} \quad (5)$$

В представлении (5) учтено, что

$$\int dx \cdot dj/dx = [j(d) - j(0)],$$

ток $j(d)$ 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 $\lambda_D \ll d$. Здесь λ_D — дебаевская длина. Процедура интегрирования принимает во внимание, что на полуинтервалах доминирует одна или другая компоненты плотности $n_{\pm}(x)$. Поэтому ниже знаки поверхностных зарядов не требуют специального внимания.

В развернутом виде:

$$\begin{aligned} d\sigma(t)/dt + \sigma_{\text{eff}} [E_{\perp} - 4\pi\sigma(t)] &= 0, \quad \sigma_{\text{eff}} = (\sigma_{+} + \sigma_{-}), \\ \sigma(t) &= en_s(t). \end{aligned} \quad (6)$$

К этому уравнению полагается начальное условие или указание на периодичность возбуждающего сигнала: $E_{\perp}(t) = E_0 \exp(i\omega t)$.

В первом случае, ориентируясь на условия (1) для $V_g(t)$, имеем

$$\sigma(t) = \frac{E_{\perp}}{4\pi} [1 - \exp(-t/\tau_{\text{Maxw}})], \quad E_{\perp} = V_g / \varepsilon d, \quad t > 0. \quad (7)$$

Величина ε в определении $E_{\perp} = V_g / \varepsilon d$ имеет смысл статической части диэлектрической постоянной.

Формула (7) описывает явление, именуемое «электролитический конденсатор» (см. работу [1]). Емкость такого устройства (пространство между металлическими пластинами конденсатора заполнено электролитом) зависит от частоты нагрузки. Она максимальна на низких частотах $\omega < \omega_{\text{sound}}$, монотонно спадая в районе звуковых частот $\omega > \omega_{\text{sound}}$.

Суть явления в том, что с включением нагрузки ионы электролита начинают экранировать внешнее поле в конденсаторе. Если нагрузка $E_{\perp}(t)$ имеет вид θ -функции, процесс экранирования заканчивается созданием аккумуляционных слоев, полностью экранирующих внешнее возмущение. Формально насыщение возникает при условии

$$E_{\perp} = 4\pi\sigma_{\infty}, \quad (8)$$

что гармонирует с общими представлениями о релаксационной кинетике (приближение к стационарному состоянию [7]). Равенство (8) объясняет причины названия данного сценария «силовым».

Силовая трактовка стационарных состояний популярна в кинетике вырожденных проводников. Но в слабо проводящих средах этим упрощенным пониманием стремления к стационарному состоянию надо пользоваться с осторожностью. Хорошим примером здесь оказывается классический эффект Холла, имеющий место в ограниченных металлических и полупроводящих средах [8]. Детали холловской задачи для этого случая обсуждаются в Приложении. Что касается электролитов, криогенных и нормальных, то наличие силового стационара (8) и связанная с ним кинетика (7), скорее, дезориентируют. Криогенные эксперименты [3] и данные для нормальных электролитов [9, 10] показывают, что полная экранировка вида (8) возможна в широком интервале внешних полей, но время релаксации заметно превышает предсказанные в (7) значения $\tau_{\infty} \gg \tau_{\text{Maxw}}$ и критично зависит от параметра eV_g/T , увеличиваясь с его ростом. Для наглядности:

$$\tau_{\text{Maxw}}^{\text{crio}} \sim (10^{-2} - 10^{-3}) \text{ s}, \quad \tau_{\infty}^{\text{crio}} \sim (10^{+1} - 10^{+3}) \text{ s}, \quad (9)$$

$$\tau_{\text{Maxw}}^{\text{aq}} \sim (10^{-2} - 10^{-3}) \text{ s}, \quad \tau_{\infty}^{\text{aq}} \sim (10^{+2} - 10^{+3}) \text{ s}, \quad (9a)$$

$\tau_{\text{Maxw}}^{\text{aq}}$, $\tau_{\infty}^{\text{aq}}$ — оценочное и реально измеряемое время релаксации в экспериментах с чистой (по возможности, без специальных требований к очистке) водой.

Разница в (9) неувидительна, ибо формализм (6)–(8) не учитывает диффузионных явлений, участвующих в формировании аккумуляционных слоев.

С. Возвращаясь к уравнению движения (6) при наличии периодической нагрузки $E_{\perp}(t) = E_0 \exp(i\omega t)$, находим

$$i\omega\sigma = \omega^*(\sigma_0 - \sigma), \quad \omega^* = 4\pi\sigma_{\text{eff}}, \quad \sigma_0 = \varepsilon E_0/4\pi, \\ (i\omega + \omega^*)\sigma(\omega) = \omega^*\sigma_0, \quad \sigma(\omega) = \frac{\omega^*\sigma_0}{(i\omega + \omega^*)}. \quad (10)$$

Осциллирующая плотность $\sigma(\omega)$ имеет знакомую релаксационную дисперсию. Ее обработка в терминах

$$\text{Re } \sigma(\omega) = \frac{\omega_*^2 \sigma_0}{\omega^2 + \omega_*^2}, \quad \text{Im } \sigma(\omega) = -\frac{\omega \omega_* \sigma_0}{\omega^2 + \omega_*^2} \quad (11)$$

свидетельствует о существовании релаксационного максимума для $\text{Im } \sigma(\omega)$ в зоне $\omega \simeq \omega_*$.

Отметим, что уравнение движения свободной заряженной частицы в переменном поле имеет вид

$$M \left(\frac{dv}{dt} + \frac{v}{\tau} \right) = eE_0 \exp(i\omega t), \quad (12)$$

(M — эффективная масса заряженной частицы, e — ее заряд, τ — подходящее время релаксации), формально аналогичный (10). Но входящие константы различаются по смыслу. Естественно, решения (11), (12) используются в разных областях физики. Уравнение движения (12) является, к примеру, базовым в описании деталей одночастичного броуновского движения [11]. На нем основана методика определения величины эффективной массы и температурной зависимости эффективной массы катионов (положительных ионов) в жидком гелии [12]. Это красивое явление, содержащее в трактовке [13, 14] предсказания Стокса (см. [15], §20), удалось наблюдать лишь с привлечением гелиевых ионов.

Формула (11) содержит обоснование и практические рекомендации к методике бесконтактного определения проводимости с использованием вольт-фарадных измерений частотной дисперсии вида (11). В настоящее время для получения информации о проводимости электролитов в переменном поле используются мостовые схемы с импедансным оформлением результатов измерений [16] (разницу в уровне обоснования двух методик можно сравнить с разницей между выводами теории [4] и начальным пониманием природы al -структур в работах [5, 6]).

3. Электрохимическая релаксация

Продолжая тему, возвращаемся к уравнениям (1), чтобы разобраться в деталях электрохимической релаксации. Предположим, что, как и в силовом сценарии (2)–(5), плотность тока примерно постоянна по объему кюветы, являясь лишь функцией времени. Эта гипотеза служит удобным началом для решения задачи об электрохимической подстройке к состоянию $\mu = \text{const}$, где μ — электрохимический потенциал проводящей среды.

Общее определение плотности тока

$$j_{\pm}(t) = \sigma_0^{\pm} \nabla \mu_{\pm}, \quad \mu_{\pm}(x) = \pm |e| \varphi(x) + T \ln(n_{\pm}), \\ \sigma_0^{\pm} = |e| n_{\pm} \zeta_{\pm}, \quad (13)$$

где ζ_{\pm} — подвижности ионов, имеет вид дифференциальных уравнений относительно функций $n_{\pm}(x, t)$:

$$\frac{dn_+(x,t)}{dx} - \frac{e}{T} \frac{d\varphi}{dx} n_+(x,t) - \frac{j_+(t)}{\zeta_+ T} = 0 \quad (14)$$

(аналогичное уравнение для $n_-(x,t)$ отличается от (14) заменой индексов и знака у заряда e). При записи (14) использована гипотеза об однородности плотности тока в промежутке между аккумуляционными слоями. Кроме того, имеет место соотношение Эйнштейна $\zeta_+ = eD_+/T$, где ζ_+ — подвижность, D_+ — коэффициент диффузии положительных ионов. Зависимость $j_+(t)$ еще предстоит определить.

Решение (14) дает

$$n_+(x, j_+) = n_+^0 \exp\left(+\frac{e\varphi}{T}\right) + \frac{j_+(t)}{\zeta_+ T} \int_0^x \exp\left[+\frac{|e|\Phi(x,s,t,j)}{T}\right] ds,$$

$$\Phi(x,s,t,j) = [\varphi(x,t,j) - \varphi(s,t,j)], \quad 0 \leq x \leq +d. \quad (15)$$

Аналогичная формула с необходимыми оговорками возникает для $n_-(x,t)$. Выражение (15) нормировано так, чтобы при $\varphi(x,t,j) \rightarrow 0$ в центре ячейки плотности $n_+(x, j_+)$, $n_-(x, j_-)$ стремились к своим равновесным значениям: n_+^0 и n_-^0 , причем $n_+^0 = n_-^0$. Заряд e в определении (15) имеет смысл $e \equiv |e|$.

Нетрудно видеть, что в условиях $j \neq 0$ формула (15) заменяет больцмановскую связь (1) между локальной плотностью ионов и значением электропотенциала $\varphi(x)$ в данной точке объема. Дальнейшее продвижение связано с вычислением эффективного заряда δQ ,

$$\delta Q = |e| [n_+(x,t,j) - n_-(x,t,j)], \quad (16)$$

и подстановкой этого выражения в уравнение Пуассона для определения свойств $\varphi(x,t,j)$. Однако, забегая вперед, проследим сначала за основной целью выкладок — получением уравнения релаксации.

Речь идет о процедуре, аналогичной (5). Вычисляем $\int_0^d n_+(x,t) dx$. Определяем далее производную по времени от этого интеграла. Искомая производная отлична от нуля исключительно за счет зависимости по времени плотности тока $j_+(t)$ (решение уравнения Пуассона ничего не добавляет по этой части). И, наконец, пользуемся, как и в (5), интегральным представлением уравнения неразрывности:

$$e\dot{n}_s - j(t) = 0, \quad n_s(j,t) = \int_0^d n_+(x,t,j) dx,$$

$$\text{или } |e| \frac{d}{dt} \int_0^d n_+(x,t,j) dx = j, \quad (17)$$

где $n_+(x,t,j)$ — из (15).

Общее уравнение релаксации (17) выглядит нелинейным по j и мало пригодным для использования в связи с незавершенностью определения $\varphi(x,t,j)$. Ситуация

упрощается на последних стадиях процесса релаксации, когда оправдана замена

$$\varphi(x,t,j) \rightarrow \varphi_\infty(x), \quad (18)$$

где $\varphi_\infty(x)$ — стационарное распределение потенциала при наличии на концах кюветы возмущения $\pm V_g$. В этом случае

$$dj/dt = -j/\tau_\infty, \quad j(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0, \quad (19)$$

$$\tau_\infty = \frac{e}{\zeta_+ T} \int_0^d ds \int_0^s \exp\left[+\frac{|e|\Phi_\infty(s,\xi)}{T}\right] d\xi, \quad \frac{e}{\zeta_+ T} = \frac{1}{D_+},$$

$$\Phi_\infty(x,s) = [\varphi_\infty(x) - \varphi_\infty(s)].$$

Возникающее уравнение релаксации (19) записывается для $j(t)$, а не для $\sigma(t)$, как это сделано в (7), но вместе с отмеченным граничным условием это не меняет его сути. Что касается возможностей наблюдения, они остаются прежними (как и в случае силовой релаксации). Вольт-фарадная ячейка позволяет следить за поведением $Q(t) = S\sigma(t)$, $\sigma(t) = \int_0^t j(t) dt$.

4. Заключение

Рассмотрена релаксационная картина образования аккумуляционных слоев в заполненной электролитом плоской ячейке с «запертыми концами». Ориентируясь на структуру стационарных состояний, намечаются два сценария их установления. В первом, названном силовым, обращается внимание на свойства плотности тока j в объеме ячейки. В трехмерной задаче она контролируется разностью, $j \propto (E_\perp - 4\pi en_s)$, однородной по объему электролита. С учетом этого свойства из интегральной формы уравнения неразрывности немедленно возникает релаксационная формула (6) для плотности n_s поверхностных зарядов на границах ячейки. Она же поясняет в приложениях к аккумуляционным задачам физический смысл времени релаксации τ_{Maxw} , имеющей объемное происхождение.

Менее очевидна автомоделная гипотеза (13) о приближении системы к электрохимическому равновесию с сохранением связи Эйнштейна между подвижностью и коэффициентом диффузии заряженных частиц. Она упрощает релаксационный анализ задачи (1), позволяя найти (19), но не является необходимой по существу. Проверкой этого могли бы стать финальные результаты формализма [4] для асимптотик $2d$ -плотности зарядов аккумуляционного слоя $\sigma(t)$, отвечающих области $t \leq \tau_\infty$ при значениях параметра $eV_g/T \gg 1$. К сожалению, расчеты [4] оборваны на уровне $eV_g/T \leq 2$.

Что касается проверки по существу, она содержится в экспериментальных данных [2] по изучению свойств аккумуляционных слоев на поверхности жидкого водорода, откуда однозначно следует, что время

формирования аккумуляционного слоя $\tau_\infty(V_g)$ при больших значениях параметра $eV_g/T \geq 10$ растет с ростом V_g . Это утверждение однозначно коррелирует со структурой τ_∞ в (19) и является одним из качественно важных свойств заряженных аккумуляционных слоев, часть которых известна более ста лет.

Альтернативная ситуация с классическим эффектом Холла имеет место в полупроводниках. Это явление, используемое в основном для распознавания степени «дырочности» (электронности) общей проводимости легированного полупроводника, оказывается весьма привлекательным в задачах об электрохимическом равновесии. Причем не только в условиях с релаксацией, но и в стационарном режиме.

К описанию стационарного эффекта Холла в литературе систематически привлекаются рассуждения, называемые в данной работе силовыми (см. определение (П1) из Приложения). При этом не вызывает сомнений, что стационарный режим однозначно должен быть «электрохимическим», в предположении, что между вариантами вычислений разница невелика. Предлагаемое в Приложении сравнение двух ответов (П1) и (П18) для холловской задачи, дающее реальное представление о возможных различиях, говорит о том, что имеется достаточно внушительная разница. Она зависит от статистики свободных носителей зарядов в проводящей среде и актуальна для слабо легированных заряженных растворов (кристаллических или на жидкой основе). Экспериментальное подтверждение имеющихся различий пока отсутствует. (Авторам подобные холловские эксперименты не известны.)

Работа поддержана исследовательской и инновационной программой Европейского Союза Horizon 2020 в рамках гранта № 731976 (MAGENTA).

Приложение

Эффект Холла является одной из базовых методик в определении кинетических характеристик различных проводящих сред. В существующем виде используется силовая трактовка явления (см. [8], §21). Для оценки измеряемого холловского поля E_H^x достаточно приравнять его значению величине силы Лоренца F_{Lor} , действующей на свободные носители в объеме проводника:

$$E_H^x = F_{Lor}^x, \quad F_{Lor}^x = \frac{e}{c}(v_y^+ - v_y^-)H_z, \quad (\text{П1})$$

где v_y^\pm — транспортные скорости электронов и дырок вдоль OY , H_z — магнитное поле вдоль OZ (для корреляции с эффектом Зеебека в собственном электролите речь идет о собственном полупроводнике, где, как отмечалось в основном тексте, числа электронов и дырок равны между собой).

Выражение (П1) приближенно. В действительности стационар вида (П1) возникает в условиях, когда на краях $x = \pm d$ ограниченного проводящего канала под

действием силы Лоренца F_{Lor}^x возникают \pm аккумуляционные слои, кулоновское поле которых компенсирует до стационарных пределов действие силы Лоренца. Этот стационар определяется не требованием (П1), а условием $j_x = 0$ по направлению, ограничивающему размеры канала. В развернутом виде имеем:

$$ej_x^\pm = \sigma_{xx}^\pm \nabla \mu^\pm = 0, \quad (\text{П2})$$

$$\mu^\pm = \pm e\varphi(x) + F_{Lor}^\pm x + T \ln(n^\pm / n_0), \quad (\text{П3})$$

$$F_{Lor}^+ = \frac{e}{c}(v_y^+)H_z, \quad F_{Lor}^- = \frac{e}{c}(v_y^-)H_z. \quad (\text{П4})$$

Здесь σ_{xx}^\pm — диагональная часть проводимости электронного газа в магнитном поле, T — температура, $\varphi(x)$ — локальный электродопотенциал в толще полупроводника, химическая часть электрохимического потенциала μ^\pm записана для классического газа электронов с равновесной плотностью $n_0 = n_0^+ = n_0^-$. (Немного о знаках. Сила Лоренца одинакова для плюсов и минусов, в случае минуса знак меняется дважды: за счет скорости и за счет знака заряда. А знаки $e\varphi(x)$ разные для разных зарядов.)

Более детально:

$$T\nabla\zeta_+ + F_{Lor}^+ + e\nabla\varphi = 0, \quad \nabla\zeta_\pm = \ln(n^\pm / n_0), \quad (\text{П5})$$

$$T\nabla\zeta_- + F_{Lor}^- - e\nabla\varphi = 0. \quad (\text{П6})$$

Их разность и сумма

$$2e\nabla\varphi + (F_{Lor}^+ - F_{Lor}^-) + T(\nabla\zeta_+ - \nabla\zeta_-) = 0, \quad (\text{П7})$$

$$T(\nabla\zeta_+ + \nabla\zeta_-) + (F_{Lor}^+ + F_{Lor}^-) = 0. \quad (\text{П8})$$

Очевидно, условие стационарности (П7) не сводится к требованию (П1).

Представляя плотности n_\pm в форме

$$n_+ = n_0(x) + \delta n(x), \quad n_- = n_0(x) - \delta n(x), \quad (\text{П9})$$

линеаризуя (П7) по $\delta n / n_0$, так что

$$2T \frac{\delta n(x)}{n_0} \simeq 2\varphi + (F_{Lor}^+ - F_{Lor}^-)x, \quad (\text{П10})$$

и подставляя (П10) в уравнение Пуассона, имеем граничную задачу на $\varphi(x)$ о равновесии в холловском канале шириной $2d$

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon} \delta n, \quad -d \leq x \leq +d \quad (\text{П11})$$

с δn из (П10) и константой ϵ , имеющей смысл эффективной диэлектрической постоянной раствора (полупроводника).

Уравнение (П11) нуждается в содержательных граничных условиях. Силы Лоренца создают аккумуляционные слои, появление которых генерирует потенциал

$\varphi(x)$ внутри проводящей пластины толщиной $2d$. За пределами полупроводника электрическое поле должно пропадать. Этого можно достичь, если

$$\varphi(x) = -\varphi(-x), \quad \varphi'(x)|_{\pm d} = 0. \quad (\text{П12})$$

Возвращаясь к уравнению (П11), полагаем

$$\varphi(x) = \varphi_0(x) + \delta\varphi(x) \quad (\text{П13})$$

с частным интегралом

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{2}(F_{\text{Lor}}^+ - F_{\text{Lor}}^-)x. \quad (\text{П14})$$

Однородное поле $\nabla\varphi_0$ занимает почти все пространство кюветы за исключением краевых областей размера порядка дебаевских длин, где сосредоточены заряды, формирующие свойства потенциала $\varphi(x)$, а значит, и поведение $\delta\varphi(x)$:

$$\frac{d^2\delta\varphi}{dx^2} = \frac{1}{\lambda_0^2}\delta\varphi, \quad \lambda_0^{-2} = \frac{4\pi e^2 n_+}{\varepsilon T}, \quad (\text{П15})$$

$$\varphi'_0(\pm d) + \delta\varphi'(\pm d) = 0, \quad \delta\varphi(x) = -\delta\varphi(-x), \quad (\text{П16})$$

где λ_0 — стандартная дебаевская длина, содержащая плотность свободных носителей собственного полупроводника.

Отсюда

$$\begin{aligned} \delta\varphi(x) &= \delta\varphi(d) \operatorname{sh}(x/\lambda_0), \quad \delta\varphi(+d) = \lambda_0\varphi'_0(+d), \\ 0 &\leq x \leq d. \end{aligned} \quad (\text{П17})$$

Здесь $\varphi'_0(d)$ из (П14).

Формулы (П13)–(П17) дают возможность обсудить разницу между данными в выражении (П1) и реальным положением дел в определении эффекта Холла. Если имеется возможность обнаруживать действие силы Лоренца на подвижную систему зарядов в объеме среды, она действительно генерирует поле φ'_0 (П14), совпадающее с полем (П1) с точностью до двойки. Но холловская геометрия измерений дает возможность следить за кулоновским полем не в центре проводящего канала, а на его бортах $\pm d$. В этих точках общее холловское поле, возбуждаемое силами Лоренца, должно иметь нулевое значение [согласно условию (П12)]. Наблюдаемым оказывается холловский потенциал V_H . Согласно (П13), (П14), (П17) он равен

$$V_H = (F_{\text{Lor}}^+ - F_{\text{Lor}}^-)d \left[\frac{\lambda_0}{d} \operatorname{sh}\left(\frac{d}{\lambda_0}\right) + \frac{1}{2} \right]. \quad (\text{П18})$$

Очевидно, на оценку V_H существенно влияет экранирующий параметр d/λ_0 , который при работе со слабо проводящими средами в выражении (П1) не принимается во внимание.

1. T. Ando, A. Fauler, and F. Stern, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 43 (1982).
2. В. Шикин, *УФН* **121**, 457 (1977).
3. А. Левченко, Л. Межов-Деглин, *ФНТ* **22**, 46 (1996) [*Low Temp. Phys.* **22**, 33 (1996)].
4. Martin Z. Bazant, Katsuyo Thornton, and Armand Ajdari, *Phys. Rev. E* **70**, 021506 (2004).
5. E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.* **67**, 493 (1899); *Ann. Phys. Chem.* **6**, 125 (1901).
6. G. Gouy, *Ann. Chim. Phys.* **29**, 145 (1903); *J. Phys.* **9**, 45 (1910).
7. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика*, Мир, Москва (1964).
8. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Гостехиздат, Москва (1957).
9. А. А. Levchenko, А. М. Likhter, D. А. Khramov, V. А. Gryaznova, and V. В. Shikin, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 590 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 461 (2015)].
10. А. Левченко, Л. Межов-Деглин, I. Chikina, В. Шикин, *ФНТ* **45**, 965 (2019) [*Low Temp. Phys.* **45**, 823 (2019)].
11. H. Mori, *Progr. Theor. Phys.* **3**, 423 (1965).
12. A. Dahm and T. Sanders, *J. Low Temp. Phys.* **2**, 199 (1970).
13. I. Chikina, V. Shikin, and A. Varlamov, *Phys. Rev. B* **75**, 184518 (2007).
14. I. Chikina, S. Nazin, and V. Shikin, *Europhys. Lett.* **85**, 16001 (2009).
15. R. Robinson and R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London (1959).
16. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1986).

Акумуляційні шари у криогенних електролітах

I. Chikina, B. Shikin

Плоскі криогенні комірки з джерелом радіації на одному з керувальних (нульовому) електродів створюють перспективні можливості для вивчення властивостей заряджених акумуляційних шарів у слабо провідних середовищах. Актуальним в цій області залишається питання про походження різних часів релаксації, коротких τ_0 або довгих $\tau_\infty \gg \tau_0$, при впливі на середовище прямокутним сплеском керуючої напруги V_g . Наявний, в основному чисельний, аналіз завдання підтверджує існування ієрархії часів релаксації, але залишає без належної уваги фізичну природу дисперсії, яка спостерігається. Обговорюється «автомодельна» версія підстроювання акумуляційного шару до свого стаціонарного стану. В рамках сценарію виникає чітке визначення понять τ_0 та $\tau_\infty \gg \tau_0$. Виявлено зв'язок τ_∞ з V_g . Відзначено піонерське значення криогенних даних в експериментальному вивченні кінетики акумуляційних шарів.

Ключові слова: криогенні електроліти, плоскі криогенні комірки, акумуляційні шари.

Accumulation layers in cryogenic electrolytes

I. Chikina and V. Shikin

Flat cryogenic cells with a radiation source at one of the control (zero) electrodes create promising opportunities for studying the properties of charged accumulation layers in weakly conducting media. The question of the origin of different relaxation times, short τ_0 or long $\tau_\infty \gg \tau_0$, when the environment is exposed to a rectangular surge of the control voltage V_g , remains topical in this area. The existing, mainly numerical, analysis of the problem

confirms the existence of a hierarchy of relaxation times. But it ignores the physical nature of the observed dispersion. A “self-similar” version of the adaptation of the accumulation layer to its stationary state is discussed. Within the scenario, a clear definition of the concepts τ_0 and $\tau_\infty \gg \tau_0$ arises. A relationship between τ_∞ and V_g is found. The pioneering significance of cryogenic data in the experimental study of the kinetics of accumulation layers is noted.

Keywords: cryogenic electrolytes, flat cryogenic cells, accumulation layers.