

УДК 537.31

© 1990

## РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ИНЖЕКЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ЛЕД

В. Ф. Петренко, В. А. Чеснаков

Исследовалось протекание постоянного тока через лед со специально приготовленными электродами. Обнаружено, что протекание тока сопровождается обратимым увеличением концентрации носителей заряда в льде. Ранее аналогичное явление было обнаружено и изучено на воде. Для его объяснения была предложена модель рекомбинационной инжекции, где появление носителей заряда ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  связывалось с процессами рекомбинации атомарных водорода и кислорода в молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . В настоящей работе аналогичное предположение было сделано и для льда. Приводятся его экспериментальные обоснования. В рамках предлагаемой модели удалось объяснить необычную зависимость тока от напряжения для исследуемых образцов, определить время жизни и подвижность неравновесных носителей.

Некоторое время назад авторами было сообщено об обнаружении довольно неожиданного явления: при пропускании через воду постоянного электрического тока ее проводимость возрастала в 2—3 раза, причем после выключения тока электропроводность возвращалась к исходной величине [1]. Исследования показали, что «избыточная» электропроводность обусловлена увеличением концентраций ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , одновременно возникающих вблизи обоих электродов.

Для объяснения таких результатов была предложена модель рекомбинационной инжекции ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , в которой эти носители заряда появлялись вблизи электродов за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации атомарных водорода и кислорода в молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . В дальнейших исследованиях нами было показано, что протекание постоянного тока через лед со специально подготовленными электродами [2] также сопровождается выделением  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , что, как и в воде, могло бы приводить к увеличению концентрации носителей заряда. Действительно, проверка показала, что пропускание постоянного тока через лед увеличивает его низкочастотную (ниже  $\sim 50$  Гц) электропроводность. При выключении тока электропроводность возвращалась к исходной величине. Изучению данного явления и посвящена эта работа.

## 1. Методика эксперимента

Использовавшиеся в работе вода, электроды (металлические и полупроводниковый) готовились так же, как и в [2, 3]. Эксперименты проводились с двумя типами образцов льда: «толстыми» и «тонкими». В первом случае расстояние между электродами  $L \sim 1$  мм, во втором 20 мкм. Металлические электроды для толстых образцов готовились по методике работы [2] — замораживание электродов в воде под напряжением. Использовалась также пара металлических электродов—полупроводниковый CdSe [3], так как при изготовлении такой системы электродов не происходит изменения объемных свойств образца льда в отличие от системы двух металлических электродов. В случае тонких образцов использовались только металлические электроды (диаметр 16 мм), которые прижимались друг к другу через тефлоновую прокладку толщиной 20 мкм (рис. 1, а).

Электрическая схема измерений на толстых образцах аналогична (рис. 1, б).

Изучалось также влияние протекания постоянного тока на проводимость приэлектродных слоев толстых образцов льда. Для этого у электрода на расстоянии  $\sim 0.2$  мм замораживался зонд (рис. 1, б). Он представлял собой пару тонких платиновых проволочек (0.1 мм) на расстоянии  $\sim 0.1$  мм друг от друга, между которыми измерялась действительная часть электропроводности льда на частоте 30 Гц. Разделительные емкости здесь использовались для того, чтобы постоянный ток через зонд не протекал, а их величина выбиралась так, чтобы  $RC$  этой цепочки было больше

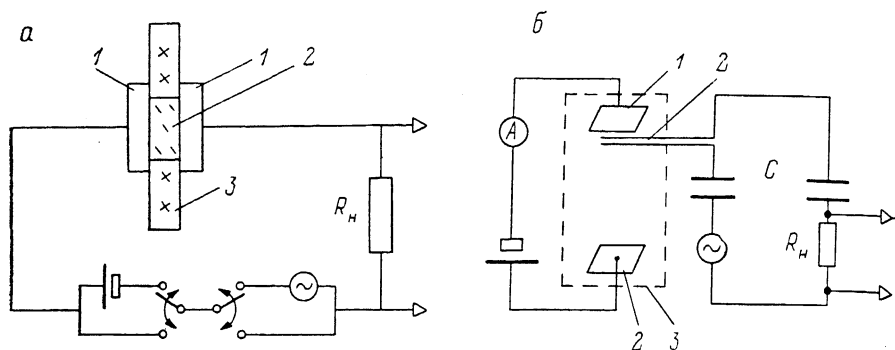


Рис. 1. Электрические схемы экспериментов с тонкими образцами (а) и зондовых измерений на толстых образцах (б).

1 — электроды, 2 — тефлоновая прокладка, 3 — образец льда.

В электрических измерениях использовались источник постоянного тока Б5-45, электрометр TR-8651D, генератор Г6-31, лок-ин-нановольтметр UNIPAN 232В. Основные эксперименты проводились при температурах  $\sim -30$  °С, когда влиянием поверхностной проводимости льда можно пренебречь [4]; система терморегуляции позволяла поддерживать температуру с точностью  $\sim 0.1$  °С.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показана вольт-амперная характеристика (ВАХ) толстого образца ( $L=0.5$  мм) с металлическими электродами. Ее особенностью является суперлинейная зависимость тока от напряжения  $I \sim U^{1.34}$ . Обнаружено, что протекание тока существенно влияет на низкочастотную электропроводность льда (см. вставку к рис. 2). После выключения тока проводимость возвращается к исходной величине за время  $\tau=2$  с. Известно, что на этой частоте ( $f=30$  Гц) измеряется именно объемная проводимость льда, а не границы между льдом и электродами (проверялась линейность зависимости сопротивления образца от расстояния между электродами). Дополнительным свидетельством этого являются зондовые измерения (рис. 1, б): при протекании постоянного тока зонд регистрирует увеличение электропроводности льда. Размещением зонда у каждого электрода было определено, что электропроводность увеличивается и вблизи катода, и вблизи анода. Аналогичные результаты были получены и на толстых образцах с CdSe электродом.

Результаты, полученные на толстых образцах льда, похожи на результаты, которые мы наблюдали при изучении рекомбинационной инжекции  $H_3O^+$  и  $OH^-$  в воде [1]. Изменение электропроводности толстых образцов нельзя объяснить монополярной инжекцией носителей заряда. Средняя концентрация инжектируемого в этом режиме заряда определяется ограничением объемного заряда [5]  $n \sim CU/(eV) \sim 10^{17} \text{ м}^{-3}$ , где  $C$  — емкость

ледяного конденсатора,  $U$  — напряжение,  $e$  — элементарный заряд,  $V$  — объем образца. Если предположить, что инжектируются ионы  $H_3O^+$  и  $OH^-$  ( $\mu \sim 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/В.с, [6]), то «избыточная» электропроводность  $\Delta\sigma = \mu e n \sim 10^{-10}$  (Ом.м)<sup>-1</sup>, что много меньше проводимости льда (см. вставку к рис. 2) и не может объяснить суперлинейности ВАХ. Более высокую величину избыточной проводимости можно было бы получить, если предположить инжекцию более подвижных носителей, например электронов. Но ранее в полностью идентичных условиях эксперимента нами было показано, что лед обладает протонной проводимостью (протекание постоянного тока через образец льда сопровождается выделением соответствующего количества водорода и кислорода). Следовательно, инжекции электронов при этом не происходит. К тому же нами исследовалась температурная зависимость избыточной низкочастотной проводимости ( $f > \sim 50$  Гц) тонких и толстых образцов в диапазоне  $-10 \div -40$  °С. Было обнаружено, что проводимость при этом практически не меняется. Это позволяет сделать вывод, что протекание постоянного тока вызывает увеличение концентрации ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$ , так как ионы имеют не зависящую от температуры подвиж-

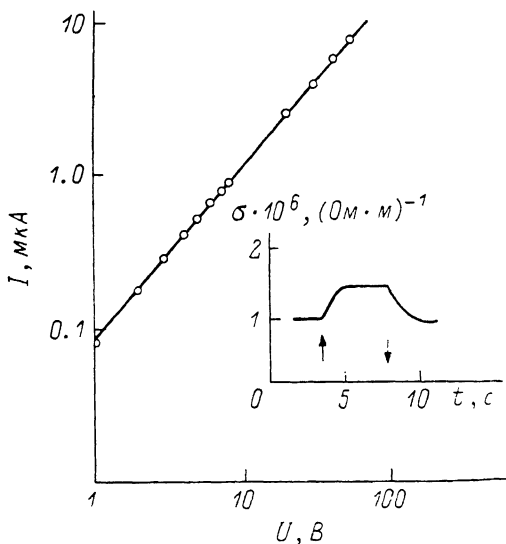


Рис. 2. ВАХ  $I \sim U^{1.34}$  толстого образца.

На вставке — отклик низкочастотной проводимости образца льда на включение ( $\uparrow$ ) и выключение ( $\downarrow$ ) постоянного тока.

ность [7]. Необходимость появления зарядов обоих знаков объясняется необходимостью компенсации объемного заряда.

Объяснения суперлинейности ВАХ толстых образцов режимом двойной инжекции в данном случае не проходит из-за кинетических соображений. Ведь при двойной инжекции ограничение объемного заряда снимается за счет пространственно-однородного распределения зарядов обоих знаков, причем положительный заряд инжектируется с анода, отрицательный — с катода. Для такого пространственно-однородного перемешивания носителей, инжектируемых с разных электродов, необходимо время не меньше  $\tau_i = L^2/(\mu U) \sim 10$  с, в течение которого концентрация инжектируемых носителей не может превысить концентрации, соответствующей монополярному режиму. Как мы показали выше, это означает, что в течение этого времени (как минимум) после включения постоянного тока мы не заметим никакого изменения низкочастотной электропроводности льда. В эксперименте такой задержки мы не наблюдаем (см. вставку к рис. 2). Таким образом, как и для воды [1], мы приходим к необходимости механизма генерации носителей обоих знаков вблизи каждого электрода, что позволяет обойти ограничение объемного заряда и не требует временных задержек для однородного перемешивания зарядов. Такой механизм был нами предложен в работе [1]. При этом характерный размер нейтрального облака из ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  вблизи каждого электрода определяется диффузионной длиной

$$\lambda = \sqrt{2D\tau}, \quad (1)$$

$D$  — коэффициент диффузии,  $\tau$  — время жизни неравновесных носителей. Измерения на толстых образцах позволяют оценить диффузионную длину и подвижность инжектируемых носителей. Распределение избыточных не-

равновесных носителей по образцу у электрода, который помещен в начало координат, описывается формулой

$$\Delta n = n_1 \exp \{-x/\lambda\}. \quad (2)$$

Такое же по характеру распределение имеет место у другого электрода, расположенного при  $x=L$ , о чем свидетельствуют зондовые измерения (см. также [1]). Нетрудно при этом рассчитать сопротивление образца

$$R = R_0 (2\lambda/L) \ln \{ (n_0 \exp(L/2\lambda) + n_1) / (n_0 + n_1) \}, \quad (3)$$

$n_0$  — равновесная концентрация носителей,  $R_0$  — равновесное сопротивление образца (низкочастотное, без постоянного тока).

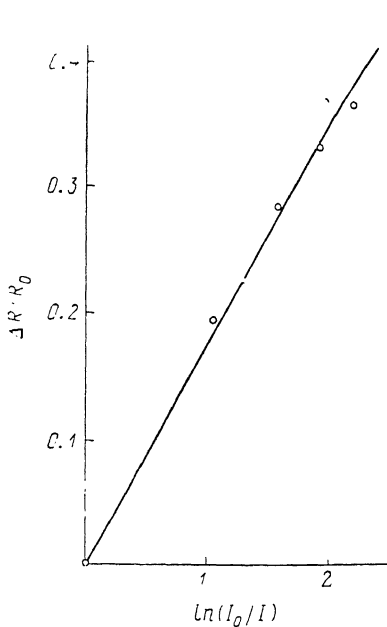


Рис. 3. Обработка ВАХ (рис. 2) по формуле (6).

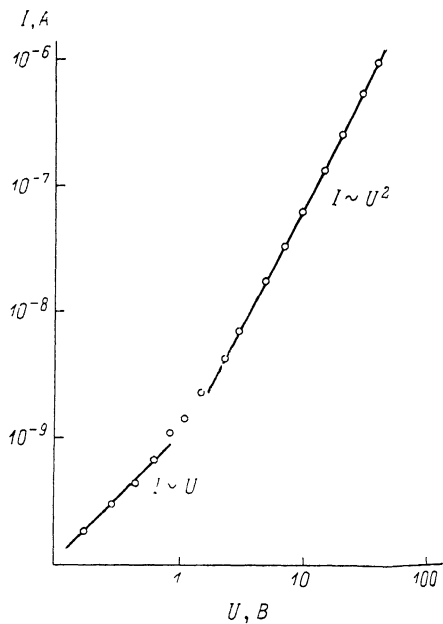


Рис. 4. ВАХ тонкого образца.

Естественно считать, что  $n_1$  пропорционально току  $I$ , протекающему через образец, поскольку именно ток определяет темп рекомбинационной инжекции. Тогда  $R$  есть функция  $I$ :  $R(I)$ . Можно найти и

$$\Delta R = R(I_1) - R(I_2) = R_0 (2\lambda/L) \ln (A_1/A_2), \quad (4)$$

где  $A_i$  есть величина, стоящая в квадратных скобках в (3), соответствующая  $n_i \sim I_i$ . Если

$$n_0 \ll n_i \ll n_0 \exp(L/2\lambda), \quad (5)$$

то

$$\Delta R = R_0 (2\lambda/L) \ln (n_1/n_2) = R_0 (2\lambda/L) \ln (I_1/I_2). \quad (6)$$

На рис. 3 представлен участок ВАХ в координатах  $\Delta R/R_0$ ,  $\ln(I/I_0)$ , где за  $I_0$  выбран ток при  $U=10$  В. При этом, как мы видим, получается хорошая линейная зависимость, наклон которой определяется отношением  $2\lambda/L$ . Здесь  $(2\lambda/L)=0.18$ ,  $L=5 \cdot 10^{-4}$  м, значит,  $\lambda=4.5 \cdot 10^{-5}$  м, что, кстати, больше толщины тонких образцов. Если считать, что время релаксации избыточной проводимости (см. вставку к рис. 2)  $\tau=2$  с совпадает с временем жизни неравновесных инжектированных носителей, то мы можем из (1) определить их коэффициент диффузии  $D=\lambda^2/2\tau=5 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, что соответствует подвижности  $\mu=eD/kT=2.4 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/В·с. Эта величина совпадает с известной подвижностью для ионов [6].

На рис. 4 показана ВАХ тонкого образца, на которой имеется участок квадратичной зависимости тока от напряжения. Обычно такая зависимость

тока от напряжения соответствует монополярной инжекции носителей заряда в образец. Аналитическая зависимость при этом

$$I = (9/8) \epsilon \epsilon_0 \mu^2 (U^2/L^3), \quad (7)$$

где  $\epsilon = 100$  — низкочастотная диэлектрическая проницаемость льда,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — диэлектрическая постоянная вакуума,  $\mu$  — подвижность носителей,  $L$  — толщина образца. С помощью формулы (7) определены подвижности  $\mu$  для различных тонких образцов (в предположении монополярной инжекции).

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8
$\mu \cdot 10, \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	10.3	6.3	67.3	23.0	2.3	1.0	17.0	0.23

Обращает на себя внимание очень большой разброс от образца к образцу. Это можно было бы объяснить тем, что не все инжектированные носители участвуют в электропроводности, часть из них захватывается ловушками. Поэтому наряду с измерениями инжекционных токов в устойчивом режиме измерялись токи, возникающие в образце при включении ступеньки напряжения через время, большее  $RC$  образца ( $\sim 10^{-3}$  с) (рис. 5). Если бы ловушки играли значительную роль, такие импульсные токи были бы много больше первых, так как здесь «впрыснутые» носители не успевают захватываться на ловушки [5]. В эксперименте, однако, мы этого не наблюдали (рис. 5).

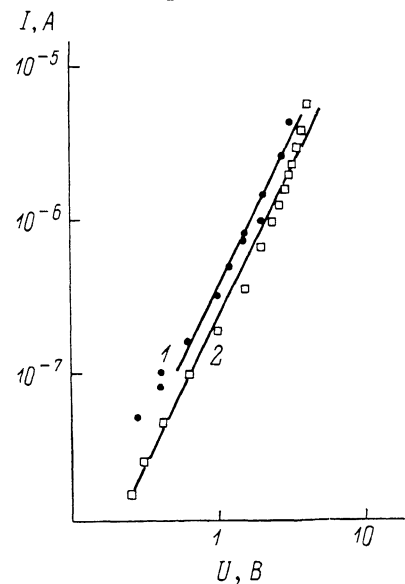


Рис. 5. ВАХ тонкого образца, снятые в разных режимах: ток измерялся через время  $\tau_0 \sim 10^{-2}$  с после подачи ступеньки напряжения (1) и через  $\tau \sim 100$  с (2).

Можно рассчитать ВАХ тонких образцов и в предположении рекомбинационной инжекции. В этом случае, как показано выше,  $L \ll \lambda$ , а следовательно, рождающиеся вблизи электродов ионы равномерно распределяются в образце. В равновесии

$$G - \beta n^2 + (\alpha I)/(eV) = 0, \quad (8)$$

$G$  — темп тепловой генерации,  $\beta n^2$  — темп рекомбинации, третье слагаемое — темп генерации носителей на электродах при рекомбинационной инжекции. Здесь  $\alpha$  — квантовый выход, связывающий количество носителей, возникающих в каждом акте рекомбинации атомов газа;  $I$  — ток через образец;  $e$  — элементарный заряд;  $V$  — объем образца. В режиме инжекции первым слагаемым можно пренебречь, и в результате несложных вычислений ( $I = U/R$ ,  $R = L/(ne\mu S)$ ) получим

$$I = (\alpha/\beta) \epsilon \mu^2 S (U^2/L^3), \quad (9)$$

$S$  — площадь образца,  $U$  — напряжение. Таким образом, при рекомбинационной инжекции также получается квадратичная зависимость тока от напряжения, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4).

Измерения на тонких образцах не позволяют сделать однозначный выбор между монополярной и рекомбинационной инжекциями, однако результаты, полученные на толстых образцах, делают вторую из них

более предпочтительной. В этом случае разброс параметров для разных образцов можно приписать сильной зависимости квантового выхода  $\alpha$  в (9) от условий вблизи электродов, которые могут быть разными для разных образцов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Петренко В. Ф., Чеснаков В. А. // Препринт ИФТТ АН СССР. Черногловка, 1989. 22 с.
- [2] Евтушенко А. А., Мартиросян М. Б., Петренко В. Ф. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2133—2138.
- [3] Chesnakov V. A., Petrenko V. F., Ryzhkin I. A., Zaretskii A. V. // J. de Physique. 1987. V. 48. N 3. P. 99—103.
- [4] Fletcher N. H. // Phil. Mag. 1968. V. 18. N 156. P. 1287—1300.
- [5] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973. 416 с.
- [6] Petrenko V. F., Maeno N. // J. de Physique. 1987. V. 48. N 3. P. 115—119.
- [7] Hobbs P. V. Ice Physics. Oxford, 1974. 837 p.

Институт физики твердого тела  
АН СССР  
Черногловка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
28 февраля 1990 г.