

04,03

## Усиление и инверсия переменного электрического поля в мелкодисперсном диэлектрике

© В.Ф. Харламов

Приокский государственный университет,  
Орел, Россия

E-mail: vladkharl@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 1 марта 2016 г.  
В окончательной редакции 20 мая 2016 г.)

Установлено, что в двух плоскопараллельных слоях разных диэлектриков, заключенных между пластинами плоского конденсатора, происходит усиление более чем в  $10^3$  раз синусоидального электрического поля. Для этого должны выполняться следующие условия: 1) один слой из двух образован мелкодисперсным диэлектриком, на поверхности частиц которого созданы ионизованные донорные центры, а в объеме частиц имеются свободные электроны; 2) диэлектрическая проницаемость порошка имеет отрицательное значение. При этом в слое порошка одновременно с усилением электрического поля происходит его инверсия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 479).

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43948.75

### 1. Введение

Изучение электронных явлений в неоднородных полупроводниках привлекает внимание исследователей (см., например, [1]). В случае мелкодисперсных полупроводников, поверхность частиц которых легирована донорной примесью, волновые функции электронов зоны проводимости ограничены размерами зерен порошка. Вследствие этого электронные явления в таких мелкодисперсных материалах и однородных полупроводниках  $n$ -типа различаются существенным образом. Вольт-амперные характеристики порошков, поверхность наночастиц которых насыщена межузельными атомами водорода (донор), содержат участки отрицательного дифференциального сопротивления, которое монотонно приближается к нулю при увеличении силы тока [2]. Согласно результатам теоретического анализа, полупроводниковые материалы, состоящие из сферических наночастиц, могут иметь термоэлектрическую эффективность, в десятки раз превышающую термоэлектрическую эффективность однородных полупроводников. Для этого термоэлектронная работа выхода частиц порошка должна быть менее 1 eV [3], например в связи с наличием на их поверхности донорных центров.

Цель настоящей работы состоит в изучении поляризации в синусоидальном электрическом поле мелкодисперсных диэлектриков, на поверхности частиц которых созданы ионизованные донорные центры.

### 2. Электрическое поле в двухслойных диэлектриках

В слабом однородном переменном электрическом поле  $E = E_m \exp(-i\omega t)$  диэлектрическая проницаемость

однородного полупроводника  $n$ -типа равна [4]

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon' + i\epsilon'' = \epsilon_c + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma \\ &= \epsilon'_c - \frac{4\pi}{\omega} \sigma'' + i(\epsilon''_c + \frac{4\pi}{\omega} \sigma'), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  — ее вещественная и мнимая части,  $\epsilon_c = \epsilon'_c + i\epsilon''_c$  — диэлектрическая проницаемость решетки без учета свободных носителей тока,  $\sigma = \sigma' + i\sigma''$  — электропроводность полупроводника,  $\sigma'$  и  $\sigma''$  — вещественная и мнимая части электропроводности,

$$\sigma'' = -\frac{\omega e^2}{3} \int_0^\infty N(E) v^2(E) f'_0 \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} dE, \quad (2)$$

$e$  — заряд электрона,  $N(E)$  — плотность состояний в зоне проводимости,  $E$  — энергия электрона,  $v$  — его скорость,  $f'_0 = \partial f_0 / \partial E$ ,  $f_0$  — распределение Ферми–Дирака ( $f'_0 < 0$ ),  $\tau$  — время релаксации импульса электрона.

Используя для интеграла в выражении (2) теорему о среднем, с помощью формул (1) и (2) находим

$$\epsilon' = \epsilon'_c - \frac{4\pi}{\omega} \sigma'' = \epsilon'_c - \frac{4\pi e^2 n}{m} \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\rangle, \quad (3)$$

где  $n$  — концентрация свободных электронов,  $m$  — эффективная масса электропроводности [4],

$$m = -3 \int_0^\infty N(E) f_0 dE \left[ \int_0^\infty N(E) v^2 f'_0 dE \right]^{-1}.$$

Согласно (3), величина  $\epsilon'$  может оказаться отрицательной [4]. Используя в качестве примера значения

$\varepsilon'_c = 14$ ,  $n = 7.98 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ,  $\langle \tau^2 \rangle = 10^{-24} \text{ s}^2$ ,  $m = 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $0 < \omega \ll 1/\tau$ , с помощью выражения (3) получаем  $\varepsilon' = -15$ .

В случае мелкодисперсного диэлектрика, поверхность частиц которого легирована донором, вещественная часть электропроводности  $\sigma'$  мала из-за относительно небольшой площади контактов между частицами порошка. В этом случае в выражении (1) величина  $4\pi\sigma'/\omega$  мала. Поэтому, пренебрегая мнимой частью  $\varepsilon$ , для ее среднего по объему диэлектрика значения находим

$$\varepsilon \approx \varepsilon' \approx \varepsilon'_c - \frac{4\pi}{\omega} \sigma'' \approx \varepsilon'_c - \frac{4\pi e^2 n}{m} \left\langle \frac{\tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\rangle, \quad (4)$$

где  $\sigma'' \gg \sigma'$ ,  $\omega_l > \omega \gg 4\pi\sigma'/\varepsilon'_c$ ,  $\omega_l$  — минимальная частота переменного поля, поглощаемого кристаллической решеткой. Согласно (4), диэлектрическая проницаемость мелкодисперсного диэлектрика, на поверхности частиц которого созданы донорные центры, может оказаться отрицательной. При этом  $\varepsilon$  не зависит от  $\omega$  явно при выполнении условий

$$4\pi\sigma'/\varepsilon'_c \ll \omega \ll \tau^{-1}.$$

Пусть между параллельными пластинами плоского конденсатора находятся два плоскопараллельных слоя разных диэлектриков толщиной  $l$  и  $l_1$ . Используем выражения

$$U + U_1 = U_0, \quad \varepsilon E = \varepsilon_1 E_1, \quad El + E_1 l_1 = U_0, \quad (5)$$

где  $U_0$ ,  $U$  и  $U_1$  — электрические напряжения на конденсаторе и слоях диэлектрика,  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_1$  — диэлектрические проницаемости этих диэлектриков,  $E$  и  $E_1$  — напряженности электрического поля в них. С помощью выражений (5) находим

$$E = \frac{U_0}{l\delta}, \quad E_1 = \frac{\varepsilon E}{\varepsilon_1}, \quad (6)$$

$$\delta = 1 + \frac{\varepsilon l_1}{\varepsilon_1 l}. \quad (7)$$

Пусть выполняются условия

$$\varepsilon < 0, \quad \varepsilon_1 > 0, \quad |\delta| \ll 1, \quad l \neq 0, \quad l_1 \neq 0. \quad (8)$$

Выражения (5)–(8) описывают эффект усиления электрического поля в двухслойных диэлектриках. Этот эффект невозможен в однослойном диэлектрике, поскольку, полагая  $l_1 = 0$ , с помощью формул (6) и (7) находим

$$\delta = 1, \quad E = \frac{U_0}{l}. \quad (9)$$

Изменение свободной энергии  $F$  диэлектрика вследствие его поляризации внешним электрическим полем  $E_0$  при постоянных температуре и объеме равно

энергии электрического поля в диэлектрике [5]

$$\Delta F = \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}, \quad (10)$$

где  $\varepsilon$  — его диэлектрическая проницаемость. Используя выражения (6), (7) и (10), в случае выполнения условий (8) находим, что в результате создания электрического поля в двухслойном диэлектрике его свободная энергия изменяется на величину

$$\Delta F_\Sigma = \Delta F + \Delta F_1 = \frac{\varepsilon E^2 S_p l}{8\pi} + \frac{\varepsilon_1 E_1^2 S_p l_1}{8\pi} = \frac{\varepsilon E^2 V \delta}{8\pi} = \delta \Delta F, \quad (11)$$

где  $\Delta F_\Sigma > 0$  — работа источника поля,  $\Delta F$  и  $\Delta F_1$  — изменение свободной энергии слоев диэлектриков,  $\varepsilon < 0$ ,  $\Delta F < 0$ ,  $\delta < 0$ ,  $|\Delta F| \leq F_0$ ,  $F_0 = U - TS$  — свободная энергия порошка без поля,  $V = S_p l$  — объем слоя порошка,  $S_p$  — площадь его поверхности. На основании выражений (10) и (11) имеем

$$E = \pm \left( \frac{8\pi \Delta F_\Sigma}{\varepsilon V \delta} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

Приравняем правые части (12) и первого выражения в (6). Получаем

$$\delta = \frac{\varepsilon V U_0^2}{8\pi \Delta F_\Sigma l^2}. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (12), находим

$$E = \pm \frac{8\pi \Delta F_\Sigma}{\varepsilon S_p U_0} = \frac{4\pi \sigma_p}{\varepsilon}, \quad (14)$$

где  $\Delta F_\Sigma = \sigma_p S_p U_0 / 2$ ;  $\sigma_p$  — поверхностная плотность поляризационных зарядов на межфазных границах. Согласно (13) и (14), численные значения  $\delta$  и  $E$  зависят от параметров системы и работы внешнего поля  $\Delta F_\Sigma$ .

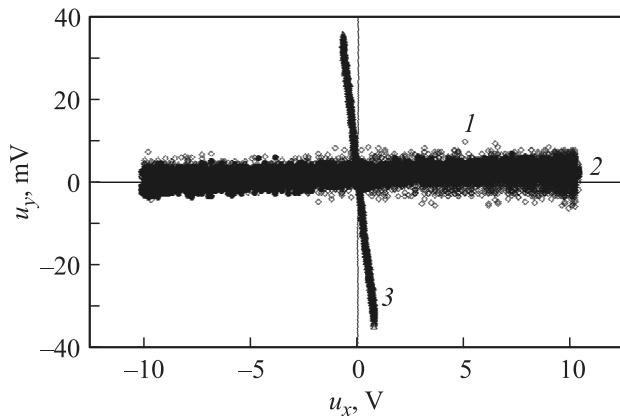
Рассмотрим замкнутую электрическую цепь, состоящую из источника переменного напряжения  $u_x = u_{xm} \sin \omega t$  и емкостного „делителя“ из последовательно соединенных „измерительного“ и „эталонного“ конденсаторов с электрическими емкостями  $c_t$  и  $c_y$  соответственно. Поскольку возможны два взаимно противоположных направления вектора  $E$  (см. (14)), полярность напряжения на измерительном конденсаторе  $U_0 = \pm El\delta$  (см. (6)) может совпадать или не совпадать с полярностью напряжения на эталонном конденсаторе:  $u_y = u_x \pm U_0$ . Ток в цепи равен

$$J = J_m \sin \omega t,$$

где  $J_m = u_{xm} \omega C_x$ ,  $C_x = c_t c_y / (c_t + c_y)$ . С помощью этих выражений получаем  $u_y = u_{ym} \sin \omega t$ ,

$$u_{ym} = \frac{J_m}{\omega c_y} = \frac{c_t}{c_t \pm c_y} u_{xm} \equiv g u_{xm}, \quad (15)$$

где  $u_{xm}$  и  $u_{ym}$  — амплитуды напряжения на делителе и эталонном конденсаторе соответственно.



Петли диэлектрического гистерезиса для слоя мелкодисперсного перманганата калия, помещенного между пластинами диэлектрика в атмосферу воздуха (1), в вакуум (2) и в среду водорода с давлением  $P_H = 3 \cdot 10^4$  Па (3).  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 100$  Hz,  $c_y = 320$  nF. Значения  $u_y$  для кривых 1 и 2 увеличены в 52 раза.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В экспериментах использовались проникаемые для молекул газов мелкодисперсные соединения  $\text{KMnO}_4$  марки хч и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Средний размер частиц перманганата калия в форме параллелепипеда равен  $14 \mu\text{m}$ . Частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имели форму шара со средним диаметром  $100 \text{ nm}$ . Слой порошка (далее — образец) толщиной  $l \approx 0.2 \text{ mm}$  и площадью  $S_p \approx 50 \text{ mm}^2$  помещался между двумя плоскопараллельными пластинками слюды с суммарной толщиной  $l_1 = 0.08 \text{ mm}$ , находящимися в контакте с плоскими металлическими электродами. Этот измерительный конденсатор с образцом помещался в вакуумную камеру из стекла. В камеру после ее откачки напускался водород с давлением  $P_H = 3 \cdot 10^4$  Па. Чистота водорода составляла 99.995%. Установка экранировалась от электромагнитных помех.

С использованием метода Сойера–Тауэра (см., например, [6,7]) на цифровом осциллографе Nantek DSO 2150 USB измерялись петли диэлектрического гистерезиса образцов на частотах  $\nu = 20\text{--}10^3$  Hz. Для этого использовался емкостный делитель напряжения в виде последовательно соединенных измерительного и эталонного конденсаторов. К нему подключался генератор синусоидального напряжения амплитудой  $10 \text{ V}$ . Синусоидальные напряжения на делителе  $u_x$  и эталонном конденсаторе  $u_y$  подавались соответственно на горизонтальные и вертикальные пластины осциллографа.

В случае измерительного конденсатора со слоем мелкодисперсного перманганата калия форма петель диэлектрического гистерезиса зависит от газовой среды. В воздухе и вакууме петли диэлектрического гистерезиса имеют форму отрезка прямой с незначительным положительным наклоном (кривые 1 и 2 на рисунке), что соответствует отсутствию носителей тока в частицах порошка. После напуска водорода с давлением

$P_H = 3 \cdot 10^4$  Па в вакуумную камеру с образцом  $\text{KMnO}_4$  происходит самопроизвольное уменьшение амплитуды напряжения  $u_x$  и увеличение амплитуды напряжения  $u_y$  в  $10^3\text{--}10^4$  раз. При этом петли диэлектрического гистерезиса имеют форму отрезка прямой с отрицательным наклоном (кривая 3 на рисунке). Угол отрицательного наклона и величина отрезков прямых  $u_y = g u_x$ , (где  $g < 0$  — коэффициент) слабо зависят от частоты синусоидального напряжения. Площадь петель диэлектрического гистерезиса равна нулю.

В тех же условиях эффект скачкообразного самопроизвольного изменения величин  $u_{xm}$  и  $u_{ym}$  после напуска водорода в откачанную камеру с образцом не наблюдается, если а) между пластинами слюды помещен слой мелкодисперсного оксида алюминия или б) слой порошка  $\text{KMnO}_4$  либо  $\text{Al}_2\text{O}_3$  находится в непосредственном контакте с электродами ( $l_1 = 0$ ).

В этих двух случаях независимо от среды для порошка (вакуум, воздух или водород) петли диэлектрического гистерезиса имеют форму эллипса с положительным наклоном. Площадь этих петель зависит от частоты переменного напряжения.

Перейдем к обсуждению экспериментальных данных. После напуска водорода в откачанную камеру с образцом  $\text{KMnO}_4$  резко увеличению амплитуды  $u_{ym}$  и появлению зависимости  $u_y = g u_x$ , где  $g < 0$  (ср. кривые 3 и 1, 2 на рисунке) соответствуют выражения (6), (7), (13)–(15), в которых  $\varepsilon < 0$ ,  $|\delta| \ll 1$ ,  $g \approx -c_i/c_y$ . Согласно (4), выполнение условия  $\varepsilon < 0$  обусловлено появлением свободных электронов в частицах порошка, которые возникают благодаря диссоциативной хемосорбции молекул водорода. При этом атомы водорода, занимая положение в междоузлиях кристаллической решетки, образуют в запрещенной зоне полупроводника ионизованные донорные уровни [4]. Условия (9) соответствуют экспериментальным данным, согласно которым эффект усиления электрического поля в слое порошка отсутствует, если он находится в контакте с электродами ( $l_1 = 0$ ).

Используя значения  $\varepsilon_1 = 6$  (для слюды),  $l = 0.2 \text{ mm}$ ,  $l_1 = 0.08 \text{ mm}$ ,  $\delta \ll 1$  и формулу (7), получаем  $\varepsilon \approx -15$ . С помощью прямой 3 (см. рисунок) находим  $u_{xm} = 0.8 \text{ V}$ ,  $u_{ym} = 36 \text{ mV}$ . До напуска водорода в вакуумную камеру  $\varepsilon = \varepsilon_v \approx 14$  и при  $u_{xv} = 0.8$  (кривая 3)  $u_{yv} \approx 10^{-5} \text{ V}$ . Используем выражения  $c_y u_{ym} = \sigma_{pm} S_p$ ,  $E_m = 4\pi\sigma_{pm}/\varepsilon = 4\pi c_y u_{ym}/(\varepsilon S_p)$ . После помещения слоя порошка двухслойной структуры в среду водорода напряженность поля в этом слое увеличивается в  $E_m/E_v = \varepsilon_v u_{ym}/(\varepsilon u_{yv}) \approx 4 \cdot 10^3$  раз по сравнению с наблюдаемой при его нахождении в вакууме или в атмосфере воздуха.

Хемосорбция водорода на поверхности частиц оксида алюминия не сопровождается появлением поверхностных носителей тока. Поэтому в тех же условиях для слоя частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  неравенство  $\varepsilon < 0$  не выполняется, сопутствующие эффекты усиления и инверсии поля не наблюдаются.

Автор выражает благодарность А.А. Соколову за помощь в работе.

## Список литературы

- [1] Н.А. Тулина. УФН **177**, 1231 (2007).
- [2] В.Ф. Харламов, Д.А. Коростелёв, И.Г. Богораз, О.А. Миловинова. ФТТ **54**, 1204 (2012).
- [3] В.Ф. Харламов. ЖЭТФ **144**, 97 (2013).
- [4] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1990). С. 449.
- [5] И.П. Базаров. Термодинамика. Высш. шк., М. (1991). С. 190.
- [6] И.П. Пронин, Е.Ю. Каптелов, Е.А. Тараканов, Т.А. Шалпыгина, В.П. Афанасьев, А.В. Панкрашкин. ФТТ **44**, 739 (2002).
- [7] W.L. Warren, B.A. Tuttle, D. Dimos, G.E. Pike, H.N. Al-Sharcef, R. Ramesh, J.T. Evans. Jpn. J. Appl. Phys. **35** (Pt 1), 1521 (1996).