

Эффекты близости в холодном газе многозарядных атомов

(Обзор)

I. Chikina

LIONS, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

В. Шикин

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432, Россия

E-mail: shikin@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 16 марта 2016 г., опубликована онлайн 25 мая 2016 г.

Обсуждаются возможные эффекты близости в газе холодных многозарядных атомов. Речь идет о разреженном газе плотностью n_d тяжелых атомов ($Z \gg 1$) при низких температурах в рамках известного приближения Томаса–Ферми (TF), дающего возможность судить о статистических свойствах отдельного атома. Для сохранения достоинств TF-формализма, успешного в сферически симметричных задачах, внешние граничные условия, учитывающие конечность плотности атомов (доноров) $n_d \neq 0$, также симметризованы (используется сферическая ячейка Вигнера–Зейтца) и оформлены в стандартной манере, сохраняющей полный заряд внутри ячейки.

В рамках модели показано, что при нулевой температуре в разреженном газе многозарядных атомов существует эффективное дальнедействующее взаимодействие $E_{\text{prox}}(n_d)$ (proximity), знак которого зависит от свойств внешних оболочек отдельного атома. Степень дальнедействия E_{prox} оценивается сравнением со свойствами известного дисперсионного притяжения $E_{\text{Lond}}(n_d) < 0$ (London), считающегося в газовых задачах дальнедействующим. Для благородных газов аргона, криптона, ксенона $E_{\text{prox}} > 0$. Щелочные и щелочноземельные атомы демонстрируют $E_{\text{prox}} < 0$.

При конечных температурах TF-статистика обнаруживает новый, аномально большой эффект близости, отражающий стремление локализованных на кулоновских центрах электронов к уходу в зону сплошного спектра. Свойства теплового распада интересны сами по себе, определяя важное явление диссоциации нейтральных комплексов на заряженные фрагменты. Ниже это явление согласованно входит в TF-теорию зависимости разных вариантов E_{prox} от температуры. Аномальность теплового эффекта близости проявляется в том, что при его наличии в условиях $T \neq 0$ равновесное решение TF-статистики для отдельного многозарядного атома в вакууме перестает существовать. Неустойчивость подавляется в модели Вигнера–Зейтца с использованием предположения об отсутствии электронных потоков через внешнюю границу $R^3 \propto n_d^{-1}$ ячейки Вигнера–Зейтца.

Величина E_{prox} отвечает определению корреляционной энергии в газе взаимодействующих частиц. Обзор написан в манере, допускающей сравнение результатов TF-формализма с известными положениями корреляционной теории классической плазмы. Классический пример из практики работы со слабыми расстворами (в том числе и заряженными) — использование полупроницаемых мембран при изучении свойств осмотического давления — оказывается весьма целесообразным для задач с участием E_{prox} . Речь идет об одной или нескольких резких границах, формируемых ионной частью многочастичной задачи. Это может быть граница металл–вакуум в известной ячейке Казимира при изучении свойств вакуума в промежутке $2l$ между проводящими средами разной природы либо различные слоистые системы (квантовые ямы) в полупроводимости и т.п. Электроны как подвижная часть равновесия вблизи резкой границы могут (должны) выходить за пределы ионного остова в промежутке $2l$ с вероятностью, зависящей, среди прочего, и от свойств E_{prox} электронного облака внутри проводящих обкладок ячейки Казимира (квантовой ямы).

В полупроводниках аналогом сэндвича Казимира оказываются широко используемые многослойные гетероструктуры, именуемые квантовыми ямами, шириной $2l$, с берегами из подходящих легированных

материалов, обеспечивающих статистически равновесный обмен электронами между слоями многослойника. Тепловая составляющая эффектов близости в полупроводящих квантовых ямах дает представление о многих свойствах процесса диссоциации в легированных полупроводниках. В частности, положительность $E_{\text{prox}} > 0$ (по отношению ко дну зоны проводимости) говорит о том, что TF-доноры с конечной плотностью $n_d \neq 0$ формируют в полупроводнике вырожденное, полупроводящее состояние: имеется конечная плотность свободных носителей при нулевой температуре. Эта плотность растет с увеличением T степенным образом.

Обговариваются можливі ефекти близькості в газі холодних багатозарядних атомів. Йдеться про розріджений газ щільністю n_d важких атомів ($Z \gg 1$) при низьких температурах в рамках відомого наближення Томаса–Фермі (TF), що дає можливість судити про статистичні властивості окремого атома. Для збереження достоїнств TF-формалізму, успішного в сферично симетричних задачах, зовнішні граничні умови, що враховують кінцівку щільності атомів (донорів) $n_d \neq 0$, також симетризовані (використовується сферична комірка Вігнера–Зейтца) і оформлені в стандартній манері, що зберігає повний заряд всередині комірки.

В рамках моделі показано, що при нульовій температурі в розрідженому газі багатозарядних атомів існує ефективна дальнодіюча взаємодія $E_{\text{prox}}(n_d)$ (proximity), знак якої залежить від властивостей зовнішніх оболонок окремого атома. Ступінь дальності E_{prox} оцінюється порівнянням з властивостями відомого дисперсійного притягання $E_{\text{Lond}}(n_d) < 0$ (London), що вважається в газових задачах дальнодією. Для благородних газів аргону, криптону, ксенону $E_{\text{prox}} > 0$. Лужні та лужноземельні атоми демонструють $E_{\text{prox}} > 0$.

При кінцевих температурах TF-статистика виявляє новий, аномально великий ефект близькості, що відображає прагнення локалізованих на кулонівських центрах електронів до відходу в зону суцільного спектра. Властивості теплового розпаду цікаві самі по собі, визначаючи важливе з різних точок зору явище дисоціації нейтральних комплексів на заряджені фрагменти. Нижче це явище узгоджено входить в TF-теорію залежності різних варіантів E_{prox} від температури. Аномальність теплового ефекту близькості проявляється в тому, що при його наявності в умовах $T \neq 0$ рівноважне рішення TF-статистики для окремого багатозарядного атома в вакуумі перестає існувати. Нестійкість пригнічується в моделі Вігнера–Зейтца з використанням припущення про відсутність електронних потоків через зовнішній кордон $R^3 \propto n_d^{-1}$ комірки Вігнера–Зейтца.

За своїм змістом величина E_{prox} відповідає визначенню кореляційної енергії в газі взаємодіючих частинок. Огляд написаний в манері, що допускає порівняння результатів TF-формалізму з відомими положеннями кореляційної теорії класичної плазми. Класичний приклад з практики роботи зі слабкими розчинами (в тому числі і зарядженими) — використання напівнепроникних мембран при вивченні властивостей осмотичного тиску — виявляється дуже до місця в задачах за участю E_{prox} . Йдеться про одну або декілька різних меж, що формуються іонної частиною багаточастинкової задачі. Це може бути межа метал–вакуум у відомій комірці Казимира при вивченні властивостей вакууму в проміжку $2l$ між провідними середовищами різної природи або різні шаруваті системи (квантові ями) в напівпровідності і т.п. Електрони як рухома частина рівноваги поблизу різкого розмежування можуть (повинні) виходити за межі іонного остову в проміжок $2l$ з ймовірністю, що залежить, зокрема, і від властивостей E_{prox} електронної хмари всередині обкладин комірки Казимира (квантової ями), що проводять.

У напівпровідниках аналогом сендвіча Казимира виявляються багаточастинкові гетероструктури, які широко використовуються та іменуються квантовими ямами, шириною $2l$, з берегами з відповідних легованих матеріалів, що забезпечують статистично рівноважний обмін електронами між шарами багаточастинкового. Теплова складова ефектів близькості в напівпровідних квантових ямах дає уявлення про властивості процесу дисоціації в легованих напівпровідниках. Зокрема, позитивність $E_{\text{prox}} > 0$ (по відношенню до дна зони провідності) говорить про те, що TF-донори з кінцевою щільністю $n_d \neq 0$ формують в напівпровіднику вироджений, напівпровідний стан: є кінцева щільність вільних носіїв при нульовій температурі. Ця щільність зростає зі збільшенням T ступеневим чином.

PACS: 71.10.–w Теория и модели многоэлектронных систем;

73.21.–b Электронные состояния и коллективные возбуждения в многослойниках, квантовых ямах и мезоскопических наносистемах.

Ключевые слова: многозарядный атом, статистическое приближение Томаса–Ферми, ячейка Вигнера–Зейтца, многослойная структура Казимира, осцилляции Фриделя, квантовая яма, радиус Бора, экранировка, радиус Дебая.

Содержание

1. Введение	665
2. Диссоциация по Бору	665
3. Эффекты близости в газе кластеров Томаса–Ферми	667
4. Эффекты близости в слоистых слабопроводящих системах	673
5. Кластеры Томаса–Ферми–Дебая в полупроводящих средах	678
6. Заключение	683
Приложение 1. Газовый закон действующих масс	683
Приложение 2. Классическая экранировка отдельного заряда	684
Литература	684

1. Введение

Донором (акцептором) принято называть подходящую примесь внедрения (замещения), используемую для улучшения проводящих свойств собственных полупроводников. Учитывая практическую важность процедуры легирования, дающую возможность работать с широкозонными полупроводниками при комнатных температурах, имеется развернутое понимание явления тепловой диссоциации доноров с переводом электронов из связанного состояния на отдельной примеси в зону проводимости (см., например, [1–3]). В основе этой феноменологии, хорошо зарекомендовавшей себя в широком интервале изменения внешних параметров, лежат представления о наличии вблизи дна зоны проводимости собственного полупроводника донорных, однократно заполненных состояний с эффективным боровским радиусом b_* и энергией связи E_b^* :

$$b_* = \frac{\varepsilon \hbar^2 n^2}{e^2 m_*}, \quad E_b^*(n) = -\frac{e^4 m_*}{2\varepsilon^2 \hbar^2 n^2},$$

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad E_d \approx E_b^*(n=1). \quad (1)$$

Здесь m_* — эффективная масса электрона в данном полупроводнике, ε — его диэлектрическая постоянная, n — целые числа, по которым спектр E_b^* имеет точку сгущения на границе сплошного спектра, E_d — значение энергии связи мелкого донора, расположенной на энергетической шкале несколько ниже дна зоны проводимости собственного полупроводника, имеющего собственную щель E_g . Уровень E_d считается мелким, если $T \ll E_d \ll E_g$.

Действительность выпадает из феноменологии [1–3] двумя важными звеньями. Прежде всего, в идеальной статистике не учитывается кулоновское взаимодействие между заряженными фрагментами диссоциации. Кроме того, реальные атомы внедрения, обладающие донорными свойствами, не водородоподобны (не принадлежат к щелочной группе атомов) и многозарядны. Для германия и кремния, к примеру, речь идет об элементах V группы: фосфор (№ 15), мышьяк (№ 33), сурьма (№ 51), висмут (№ 83) (см. [3], табл. 1.2; номера — из Таблицы Менделеева) с номерами Z , заметно превосходящими единицу, $Z \gg 1$. Статистика

многозарядных атомов в приближении Томаса–Ферми (TF-модель [4–8]) позволяет согласованно коснуться обоих упрощений, используемых в [1–3]. TF-формализм, по определению, развит для работы с многозарядными кластерами. Его использование гарантирует, хотя бы качественно, контроль за кулоновским взаимодействием электронов атомной оболочки с заряженным ядром на всех расстояниях от протонного Z -центра. В то же время существующая TF-статистика многозарядных атомов не содержит температуры (причины такого «упрощения» обсуждаются ниже). А попытки использования TF-формализма атомов в статистике n -легированного полупроводника проблематичны уже при нулевой температуре: уровень Ферми E_F слаболегированного полупроводника n -типа стремится к $E_F|_{T \rightarrow 0} \rightarrow E_d/2$ ниже дна зоны проводимости (E_d из (1)). Соответствующий уровень Ферми отдельного Z -атома находится на границе сплошного спектра, что отвечает дну зоны проводимости слаболегированного полупроводника (в TF-статистике отдельного атома смысл уровня Ферми имеет множитель Лагранжа, вводимый в расчеты для сохранения интегральной нейтральности атома).

Возникают вопросы о свойствах TF-статистики при конечных температурах и возможностях использования TF-формализма для описания деталей легирования полупроводника n -типа TF-кластерами в низкотемпературной области. Существующее положение дел в этой задаче определяет содержание данного обзора.

2. Диссоциация по Бору

1. Несколько деталей относительно идеальной диссоциации в слаболегированных полупроводящих средах на основе (1). Эта информация, известная со времен классиков — Фарадея, Аррениуса, Менделеева, Освальда, Дебая, Онсагера, — представлена законом Освальда [2,9]. Речь идет о свойствах обратимых химических реакций вида



где A_0 — связанное состояние, A_1, A_2 — продукты распада реакции (2). Предполагая для простоты одинаковость фрагментов $A_1 = A_2$ и принимая во внимание общие свойства обратимых химических реакций в

рамках закона действующих масс (ЗДМ, см. Приложение 1), можно прийти к соотношению (закон Освальда), определяющему степень диссоциации $\alpha(C)$ донорной примеси [2,9]:

$$K(T) = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (3)$$

Коэффициент $\alpha(C)$ определяется отношением числа ионизированных к полному числу нейтральных молекул-доноров, C — концентрация примесей в единицах моль/л, $K(T)$ — константа диссоциации, по предположению, не имеющая зависимости от C , но серьезно зависящая от температуры T .

Более современные версии идеальной статистики легированных полупроводников [1,3] количественно согласуются с определением (3) в области применимости определений сравниваемых величин. К примеру, плотность свободных электронов $n_e = \alpha n_d$ в зоне проводимости равна

$$n_e = (2n_d)^{1/2} \left(\frac{2\pi T m_*}{h^2} \right) e^{-(E_d/2T)}, \quad T \ll E_d. \quad (4)$$

Формула (4) верна в так называемом однозонном приближении, когда влиянием конечности ширины запрещенной зоны E_g собственного полупроводника можно пренебречь. При этом возникает иная зависимость константы $K(T)$ от температуры.

Различные следствия формул (3), (4) допускают проверку, например, в измерениях проводимости $\sigma(n_d)$ легированного полупроводника с использованием определения

$$\sigma(n_d) = e\alpha(n_d, T)\chi(T)n_d, \quad n_d = Cn_0. \quad (5)$$

Здесь n_0 — плотность молекул растворителя, $\chi(T)$ — подвижность отдельного иона. В табл. 1 [9] представлен пример, иллюстрирующий выполнение требования $\partial K(T)/\partial C = 0$ с использованием данных о проводимости при наличии дополнительной информации о подвижности $\chi(T)$, слабо зависящей от C .

2. Данные табл. 1 (и другие многочисленные экспериментальные факты) создают видимость благополучия в предсказаниях идеальной статистики и академичность

Таблица 1. Данные о степени диссоциации слабого электролита «уксус в воде» в широком интервале изменения концентрации уксуса (взято из [9])

C , моль/л	α	K , 10^{-5}
0,000028	0,539	1,77
0,000111	0,328	1,78
0,000218	0,248	1,78
0,001030	0,124	1,80
0,05	0,019	1,84
0,10	0,0135	1,85

(отсутствие необходимости) попыток усложнения теории учетом взаимодействия между заряженными фрагментами распада в реакции (2). В действительности это не так, особенно в предельных случаях низких температур или задачи с очень слабым легированием (см. ниже), где имеются реальные возможности для количественного описания процесса диссоциации. Возникающие усложнения становятся очевидными уже при элементарном обобщении сценария диссоциации по Бору на случай ЗДМ со взаимодействием.

Исходным в рассуждениях ЗДМ, ведущих к формуле (3), является соотношение (П1.1) в Приложении 1 между химпотенциалами связанного A_0 и свободными состояниями A_i реакции (2). При этом фракция A_0 представлена в (П1.1) энергией Бора $E_b^*(n=1)$ (1) (далее см. формулы (П1.6), (П1.7)). Свободные состояния входят в равенство (П1.1) своими идеальными химпотенциалами $\mu_i \propto \ln P_i$, т.е. $\mu_i \propto \ln n_i$.

Претендуя на точность, аналогичную использованной в (П1.1), запишем его аналог, учитывающий взаимодействие между заряженными фрагментами реакции (2), в форме

$$V_{\text{coul}} \approx T \ln n_e + e\phi. \quad (6)$$

Здесь $V_{\text{coul}} \leq E_d$ — кулоновская энергия частично разрушенного «боровского» состояния донора, $n_e(r)$ — локальная плотность свободных электронов в окрестности заряженного центра, $\phi(r)$ — потенциал взаимодействия свободных электронов с заряженным ядром. Нетрудно видеть, что требование (6) эквивалентно больцмановской связи между $n_e(r)$ и $\phi(r)$

$$n_e(r) = n_* \exp[e\phi(r)/T], \quad V_{\text{coul}} = T \ln n_*, \quad (6a)$$

где n_* — некая константа, значение которой предстоит определить.

Соотношение (6a) вместе с уравнением Пуассона, также связывающим $\phi(r)$ и $n_e(r)$, сводит задачу о диссоциации при наличии взаимодействия к вопросу об экранировании точечного заряда окружающим облаком электронов, желающих покинуть связанное боровское состояние:

$$\Delta\phi = \frac{4\pi e}{\epsilon} n_e(r). \quad (7)$$

Определения (6), (7) нуждаются в граничных условиях. Для отдельного ионизированного донора вариантов практически нет. Согласно [2], следует требовать (см. Приложение 2)

$$r\phi(r)|_{r \rightarrow 0} \rightarrow e/\epsilon, \quad \phi(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (8)$$

В задаче о диссоциации электронов с уровней (1) в зону проводимости оба условия (8) дискуссионны. Первое из них предполагает использование статистики Больцмана (6) вплоть до предела $r \rightarrow 0$. Пока речь

идет об идеальной диссоциации, требование (П1.1) выглядит приемлемо, позволяя закончить выкладки Приложения 1 формулой (П1.5) \rightarrow (3). В задаче со взаимодействием использование связи Больцмана (6), (6а) вплоть до значений $r \rightarrow 0$ качественно ошибочно.

Не менее серьезны проблемы со вторым из граничных условий (8). Статистика классической плазмы говорит о том, что любой точечный заряд в интегрально нейтральной плазме полностью экранируется на дебаевских расстояниях. Соответствующие аргументы из [2] собраны в Приложении 2. Но прямое обращение к определению (6а) дает обратный результат: необходимое для полной экранировки отдельного заряда согласованное поведение $n_e(r) \rightarrow 0$ при $e\phi(r) \rightarrow 0$ в нем отсутствует. Поле отдельного кулоновского центра, окруженного противоионами одного сорта, не может быть полностью экранировано.

Для устранения разночтения важны неравенства

$$T \ll E_d \quad \text{или} \quad T \gg E_d. \quad (9)$$

В первом из вариантов (9), $T \ll E_d$, при конечной плотности доноров $n_d \neq 0$ уровень Ферми E_F находится вблизи дна зоны проводимости. Свободными носителями в окрестности заряженного Z -центра, имеющими статистику (6), оказываются лишь электроны. В этом случае требование (П2.3) Приложения 2 не выполняется, и, как следствие, полная экранировка не может быть реализована. В обратном пределе $T \gg E_d$ уровень Ферми E_F находится вблизи середины запрещенной зоны собственного полупроводника. Свободными носителями становятся электроны и дырки, требование (П2.3) на больших расстояниях от Z -центра выполняется. Процесс полной экранировки оказывается возможным.

В задаче о диссоциации со взаимодействием в условиях $T \ll E_d$ отсутствие полной экранировки заряженного центра является необходимым условием конечности степени диссоциации электронов с дискретных заряженных состояний (1) в зону проводимости. Стабилизировать процесс электронного «испарения» с отдельного кулоновского центра в объеме полупроводника можно лишь одним естественным способом (как это сделано в (3), (4)). Следует вводить конечную плотность доноров n_d и адекватными средствами учитывать ее наличие в электростатической задаче (7), (8).

Таким образом, в статистике слаболегированных полупроводников со взаимодействием между заряженными фрагментами распада реакции (2) и при температурах в окрестности $T \leq E_d$ диссоциация проявляет себя определенными эффектами близости в системе заряженных доноров конечной плотности n_d . Описать детали этого явления с оптимальными модельными издержками к настоящему времени удастся лишь в рамках статистики Томаса–Ферми с привлечением модельных граничных условий (использование модели Вигнера–Зейтца для слаболегированного полупровод-

ника). ТФ-приближение дает возможность качественно правильно «работать» на малых расстояниях от Z -центра. Модельные граничные условия на периферии ячейки Вигнера–Зейтца (VZ) решают вопрос о тепловой устойчивости задачи.

К сожалению, не все так однозначно. Как отмечено выше, ТФ-статистика предсказывает положение уровня Ферми при $n_d \rightarrow 0$, близкое к границе сплошного спектра (дну зоны проводимости), и, как следствие, возможность образования вырожденной полупроводимости. Экспериментально это не так: $E_F^{(id)}(T \rightarrow 0) \rightarrow -E_d/2$. В результате идеальная проводимость (5) активационно зависит от температуры в меру $n_e \propto \exp(-E_d/2T)$ (4). Совместить противоположности можно, полагая, что информация черпается из данных о проводимости. В этом случае идеальный активационный сценарий тесно связан с определением проводимости (5), где число проводящих электронов повинует (4). Если же верен ТФ-сценарий, определенно говорящий о пространственной неоднородности электронной плотности $n(r)$ в пределах каждой ячейки, ТФ-проводимость должна выглядеть качественно иначе, чем (5). В переносе зарядов вдоль образца участвуют лишь электроны, расположенные на периферии VZ-ячеек. Сферическая VZ-модель хорошо приспособлена к определению свойств взаимодействующих атомов, не критичных к ее искусственной сферичности. Эффективная проводимость таким свойством не обладает. Реальная граница VZ-ячейки не эквипотенциальна. Скользящие вдоль границ ячеек свободные электроны должны чувствовать потенциальную гофрировку, и, скорее всего, эффективная проводимость может приобретать черты активационной, мало доступной с расчетной точки зрения.

Учитывая сказанное, обзор предполагает определить возможные схемы наблюдения эффектов близости, обусловленные явлением диссоциации в системе многозарядных доноров. Простые транспортные формулы вида (5), допускающие однородность плотности переносчиков заряда, определение степени диссоциации α в форме (3) и одночастичное определение подвижности $\chi(T)$ перестают быть информативными.

3. Эффекты близости в газе кластеров Томаса–Ферми

1. Статистические свойства многозарядных атомов с полным числом $Z \gg 1$ протонов в ядре кластера много лет успешно изучаются с привлечением известного приближения Томаса–Ферми и его многочисленных обобщений (см. [4–8]). В его рамках реальная электронная плотность вокруг заряженного Z -центра заменяется эффективным выражением $n(r)$, следующим из требования постоянства электрохимического потенциала электронов плотности $n(r)$ в кулоновском поле на всех расстояниях $0 < r < \infty$ от заряженного центра. Возникающая нелинейная связь между $n(r)$ и $\phi(r)$

$$n(r) = \hat{F}[\phi(r)] \quad (10)$$

не точна как на малых, так и на больших расстояниях. Приближенность модели частично корректируется специальными граничными условиями для уравнения Пуассона

$$\Delta\phi = \frac{4\pi}{\epsilon}\sigma(r), \quad \sigma(r) = en(r) = e\hat{F}[\phi(r)], \quad (11)$$

$$r\phi(r)|_{r \rightarrow 0} \rightarrow eZ/\epsilon, \quad \phi(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad (12)$$

где Z — число зарядов в центре кластера, N — полное число электронов в кластере, $\epsilon(r)$ — диэлектрическая постоянная среды, в общем случае зависящая от r (на случай приложений к полупроводимости).

Решение (10)–(12) вместе с нормировочным требованием

$$\int_0^\infty n(r)d^3\mathbf{r} = Z, \quad (13)$$

предположениями о нулевой температуре и центральной симметрии задачи ведет к согласованному определению плотности $n(r)$, дающему общее представление о ее свойствах и возможности решения задач с участием $n(r)$: нахождение эффективных радиусов, потенциалов ионизации, полной энергии и т.п. в зависимости от параметра Z .

Отдельной строкой отметим решение системы (10)–(12) с нормировкой

$$\int_0^\infty n(r)d^3\mathbf{r} = N, \quad N \neq Z, \quad (14)$$

содержащее определение энергии ионизации Z -кластера. В этом случае «кулоновская внешность» кластера имеет вид потенциала V_n

$$V_n = (Z - N)e/(\epsilon r_0), \quad n = Z - N, \quad (15)$$

$$r_0 = x_0 c Z^{-1/3} b_*, \quad c = 0,8853.$$

Теория [4–8] определяет радиус x_0 заряженного кластера, отвечающий данному значению $q_{\text{in}} = (Z - N)/Z$ в ходе решения уравнений (10)–(12), (15). Ряд его численных значений собран в табл. 2 [7].

При $q \rightarrow 0$ радиус TF-атома расходится: $x_0 \rightarrow \infty$.

Определения (15) и табл. 2 предполагают использование атомных единиц. Для дальнейшего полезно отметить следующую из табл. 2 зависимость x_0 от $q = (Z - N)/Z$.

Таблица 2. Значения x_0 для разных $q = (Z - N)/Z$

q	0,01	0,02	0,03	0,05	0,08	0,10
x_0	35,5	25,4	21,1	16,2	12,9	11,2

Для малых значений q величина $x_0 \gg 1$. Другими словами, уже в квантовой области при малых q разменный электрон «сидит» на расстояниях, заметно превышающих «боровское». В этой же связи в приложениях к полупроводникам надо учитывать изменения на атомных масштабах значений диэлектрической постоянной и эффективной массы электронов.

Информацию (15) и табл. 2 к ней трудно называть равновесными. Реальное содержание этой части TF-статистики обсуждается ниже в ее обобщениях на случай конечных температур.

Размерные аргументы говорят о независимости общего радиуса TF-кластера от параметра $Z \gg 1$ [2]. Следовательно, в газовых средах и при слабом легировании полупроводника в области $n_d b_*^3 \ll 1$ никаких «эффектов близости» (эффекты, связанные с перекрытием электронных распределений соседних атомов) ожидать не приходится. С другой стороны, надо помнить, что нейтральный TF-кластер в условиях $Z = N$ формально имеет бесконечные размеры и уровень Ферми E_F , лежащий на границе между сплошным и дискретным спектрами атома. Под уровнем Ферми в одиночном атоме подразумевается значение множителя Лагранжа, возникающего в вариационных задачах с дополнительным условием (в данном случае требованием (13)). Кроме того, безразмерный электродопотенциал $\phi(x)$ из (18) (а значит, и электронная плотность $n(r)$) спадают при удалении от кулоновского центра степенным образом без конкретного радиуса экранирования [10]

$$\phi(x) \propto \frac{1}{(c+x)^3}, \quad c \sim 1, \quad (16)$$

создавая предпосылки для появления заметных эффектов близости, связанных с перекрытием электронных распределений $n(r)$ соседних атомов.

Аргументы в пользу «рыхлости» нейтрального TF-кластера усиливаются, если учесть, что любое отклонение температуры от нулевой ведет к потере его устойчивости. В атомных условиях (атом в электромагнитном вакууме), когда поле заряженного центра экранируется лишь одним сортом противоположно заряженных электронов, классическая часть химпотенциала электронов $\zeta(n)$ имеет структуру $\zeta(n) \propto T \ln n$, расходящуюся при $n(r) \rightarrow 0$. Расходимость $\zeta(n)|_{r \rightarrow \infty}$ влечет за собой и поведение $\phi(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \infty$, противоречащее требованию (12) на больших расстояниях от центра кластера (ср. с дискуссией вокруг условий (9)). Возможности статистики в этом случае обсуждались в работе авторов [11].

Тепловая «неустойчивость» устраняется естественным образом: введением в задачу конечной плотности « n_d » TF-атомов. Ее наличие лишает почвы разговоры о потере устойчивости отдельного TF-кластера. Даже если это происходит, электроны, ушедшие из-под влияния одного из кулоновских центров, попадают в сферу

влияния соседей. Таким образом, вопрос о структуре периферии TF-кластера без ссылок на проблемы устойчивости решается введением вокруг отдельного атома ячейки Вигнера–Зейтца с размерами, зависящими от плотности n_d , и определением подходящих граничных условий на ее внешней границе:

$$r\phi(r)|_{r \rightarrow 0} \rightarrow eZ, \quad \partial\phi(r)/\partial r|_{r \rightarrow r_d} \rightarrow 0, \\ r_d^3 \approx n_d^{-1}, \quad N = Z. \quad (17)$$

Как отмечалось выше, выбор геометрии ячейки Вигнера–Зейтца связан в том числе и со спецификой TF-формализма, наиболее успешного в сферических задачах. Интегральное условие нейтральности, за выполнением которого и требуется следить, содержится в определениях (17) «грубо», но надежно.

Задача в форме (10), (11), (13), (17) формально определена полностью. В ней устранены «опасности» перехода к отличной от нуля температуре и ожидается нетривиальное влияние ее конечности на результаты статистической теории атома в газовой области.

2. Интрига определения подходящего решения системы (10), (11), (13), (17) состоит в оптимальном подборе определения \tilde{E}_F (см. определение (22)). Обычно нормировку задач TF-формализма, в том числе явное выражение для оператора $\hat{F}[\phi(r)]$ (10), увязывают с требованием (13) сохранения числа экранирующих частиц. В ситуации (10), (11), (13), (17) это условие используется дважды: сначала в определениях (10), (11), (13) при описании свойств одиночного атома (уравнение (11)), а затем при введении граничных условий (17), также обеспечивающих сохранение полного числа экранирующих электронов. Возникающий дуализм устраняется рассуждениями Слэтера и Кротера [12], которых придерживаемся и мы в данном обзоре.

В безразмерных переменных поведение электропотенциала $\phi(x)$ вблизи нуля имеет вид

$$\phi(x) \approx \frac{K}{x} + \tilde{E}_F + \phi'(0)K, \quad (18)$$

$$\phi(x) = \frac{Ze}{r}\phi(r) + \text{const}, \quad x = r/b_*, \\ b_* = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2Z} \right)^{1/2} a_0, \quad K = Ze/b_*, \quad (19)$$

$$\phi'' = \frac{\phi^{3/2}}{x^{1/2}}, \quad (20)$$

a_0 — радиус Бора.

Для свободных атомов

$$\phi(x) \approx \frac{K}{x} + \phi'_0(0)K. \quad (21)$$

Если потребовать, чтобы потенциалы (18), (21) совпадали между собой до члена, не зависящего от x , то (в этом и состоит предложение авторов [12])

$$\tilde{E}_F \approx [\phi'_0(0) - \phi'(0)]K. \quad (22)$$

Здесь K и x — безразмерные заряд и координата TF-формализма, $\phi'_0(0)$ — производная электропотенциала (21) в нулевой точке для свободного нейтрального атома, $\phi'(0)$ — аналогичная производная для задачи с граничными условиями (17). Из определения \tilde{E}_F (21) следует, что при больших значениях $r_d \gg b_*$ решение задачи (11) (читай (20)), (17) должно (как и следует) переходить в картину для свободного атома.

С использованием формулы \tilde{E}_F (22) в работе [12] решена задача (10), (11), (13), (17) в широком интервале значений плотности n_d . Из результатов [12] отметим главное. Авторы рассчитывали на обнаружение в газовой системе TF-кластеров признаков притяжения с «металлическим» подтекстом, как это удалось сделать позднее специально для щелочных и щелочноземельных металлов (см. [7,13]). Вместо этого на всех разумных расстояниях $n_d^{-1/3}$ имеет место газовое состояние с эффективным отталкиванием между атомами. Его нельзя назвать двухчастичным, так как определение энергии взаимодействия E требует решения многочастичной задачи. Тем не менее есть осязаемый результат $E(n_d) > 0$ (детали см. на рис. 4), обусловленный преобладанием роста кинетической энергии кластера на фоне потенциального выигрыша.

Сами расчеты [12] относятся к области действительно повышенных давлений. Используя алгоритмы этой работы, можно восстановить картину происходящего при газовых плотностях. Рисунок 1 иллюстрирует схему решения уравнения (11), (17) с пояснениями на рис. 2 смысла переходной области в окрестности $x_d(B) \approx 4$. Кроме этого, полезны комментарии к предельному значению $B(x_d^*) = 1,58808$ (табл. 3).

Таблица 3. Значения B как функции x_d ; $B(x_d) = -\phi'(0)$

x_d	5,85	8,59	11,3	16,00	∞
$B(x_d)$	1,686	1,588	1,58803	1,58806	1,58808

Физический смысл r_c^* (или x_d^*) становится ясен, если вспомнить о предельном значении $-\phi'_0(0)$ для отдельного нейтрального атома [4]:

$$-\phi'_0(0) = 1,58800464. \quad (23)$$

Другими словами, в терминах $B(x_d)$ величина x_d^* — граничное значение этого параметра, отвечающего решению для свободного TF-кластера. На рубеже $x_d \leq x_d^*$ комбинация (22) должна обращаться в нуль, ибо $-\phi'(0)(x_d)$ перестает ощущать влияние граничного условия (17).

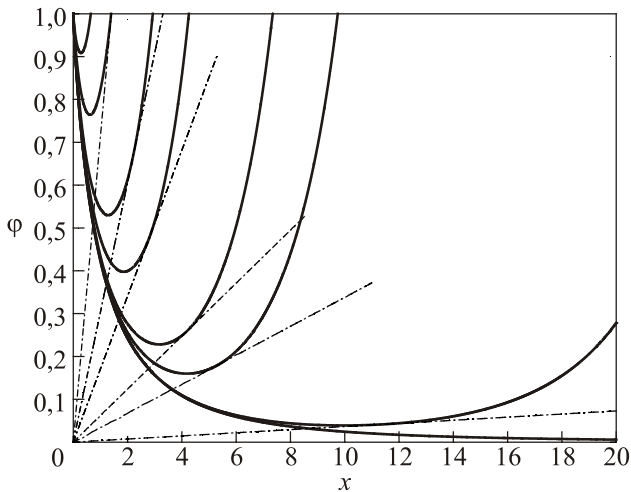


Рис. 1. Детали решения уравнения (20) в безразмерных переменных (19). Все решения ТФ-уравнения строятся из начала координат заданием первого из граничных условий (17) на потенциал и возможностью варьирования его производной. При этом на больших расстояниях имеется одна выделенная асимптотика (16), отвечающая свойствам отдельного, нейтрального ТФ-атома (монотонная линия). Выше этого «водораздела» возникает набор решений, отвечающих условиям (17). Точка $r = r_d$ фиксируется касанием зависимости $\varphi(x)$ прямой, проходящей через начало координат.

Рисунок 3 дает представление о поведении $\varphi(x)$ (нижняя полуплоскость) и $\rho(x)$ (верхняя полуплоскость) для разных значений x_d . Как и ожидалось из (22), электропотенциалы с разными значениями x_d сближаются в начале координат. Плотность $\rho(x)$ оказывается конечной на границе $x = x_d$ (в отличие от задачи (10)–(13), где плотность на больших расстояниях стремится к нулю, см. (16)).

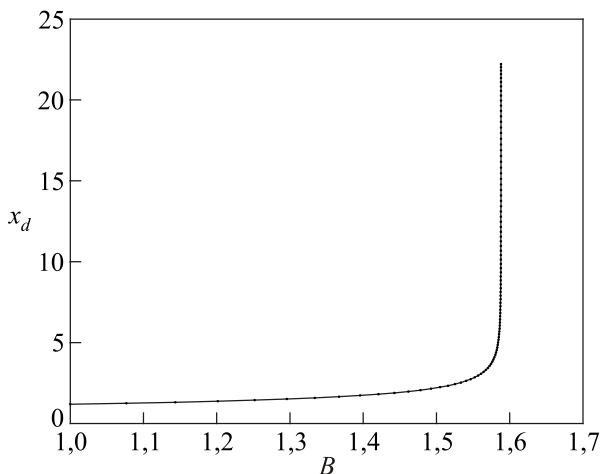


Рис. 2. Зависимость $x_d(B)$. Смена «режима» в окрестности $x_d(B) \approx 4$ эквивалентна прохождению области $x \sim c$ в определении (16). Газовой ситуации отвечают $x_d(B) > 4$; $B = -\varphi'(0)$.

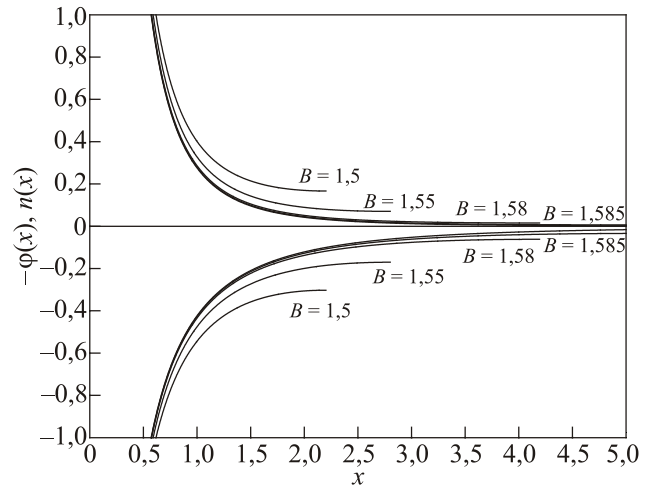


Рис. 3. Поведение $\varphi(x)$ (нижняя полуплоскость) и $\rho(x)$ (верхняя полуплоскость) для разных значений $B(x_d)$.

Располагая данными рис. 1–3, можно рассчитать кинетическую E_k , потенциальную E_p и полную E энергии:

$$E_k = -\frac{3}{7}\gamma \left[\varphi'(0) - \frac{4}{5}x_d^{1/2}\varphi(x_d)^{5/2} \right], \quad \gamma = \frac{Z^2 e^2}{b}, \quad (24)$$

$$E_p = E_p^k + E_p^e = \frac{6}{7}\gamma \left[\varphi'(0) - \frac{1}{3}x_d^{1/2}\varphi(x_d)^{5/2} \right], \quad (25)$$

$$b = 0,8853 b_* Z^{-1/3},$$

$$E = E_k + E_p = \frac{3}{7}\gamma \left[\varphi'(0) + \frac{2}{15}x_d^{1/2}\varphi(x_d)^{5/2} \right]. \quad (26)$$

Как отмечалось выше со ссылкой на рис. 4, полная энергия E взаимодействия ТФ-атомов между собой положительна (кинетический проигрыш E_k превышает потенциальный выигрыш E_p). Осталось понять, что стоит за данными рис. 4 для $E(x_d)$ в иерархии атомных взаимодействиях разреженных газов и как относиться к конечности плотности электронов на внешней границе ячейки Вигнера?

3. Полагая, что результат $E(x_d) > 0$ может зависеть от Z , авторы [12] рассмотрели в своей модели несколько вариантов с номерами классических металлических атомов: Cu, Na, Li. Знак энергии $E(x_d) > 0$ не изменился. Не меняют его, хотя модифицируют зависимость E от x_d , и вычисления [12] с использованием уравнения Томаса–Ферми–Дебая (TFD).

Попытки назвать причины возникновения эффективного притяжения между сложными атомами в рамках ТФ-статистики (т.е. понять природу металлической связи) оказываются успешными в расчетах с дополнительными модельными предположениями. Речь идет о щелочных и щелочноземельных металлах. Выделение в таких атомах группы валентных электронов и приближенное описание их вклада во все составляющие

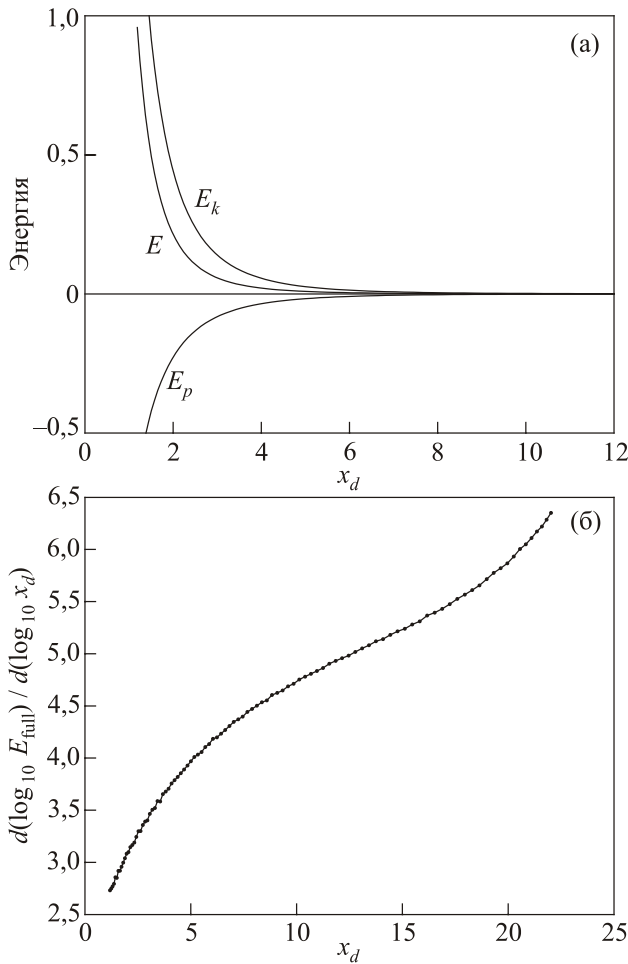


Рис. 4. (а) Кинетическая E_k (24), потенциальная E_p (25) и полная E (26) энергии в окрестности $1 < x_d < 8$. Полная энергия E аппроксимируется зависимостями $E \propto x_d^{-n}$, $5 < n < 7$. (б) Аппроксимация полной энергии E зависимостями $E \propto x_d^{-n}$, $3 < n < 7$. Если зависимость действительно монотонная, график должен иметь вид прямой линии, параллельной абсциссе.

энергии системы атомов содержит эффективное притяжение [7,8,13]. Возникающая на этом пути эффективная потенциальная энергия валентного электрона рубидия представлена рис. 5. Положение минимума определяет равновесную плотность металла. Все равновесные характеристики таких металлов уверенно описываются валентной TF-статистикой.

В газовой области, значительно правее точки экстремумов рис. 5, поведение водородоподобных атомов идеально отвечают гипотезе, используемой при обосновании идеальной статистики (1)–(5) в случае многозарядности типичных доноров в германии и кремнии [1]. Утверждается, что водородоподобность модели донора (1) имеет «щелочную» подоплеку. К сожалению, данные рис. 5 имеют отношение лишь к щелочным и щелочноземельным металлам. Эта группа атомов не числится среди доноров германия и кремния.

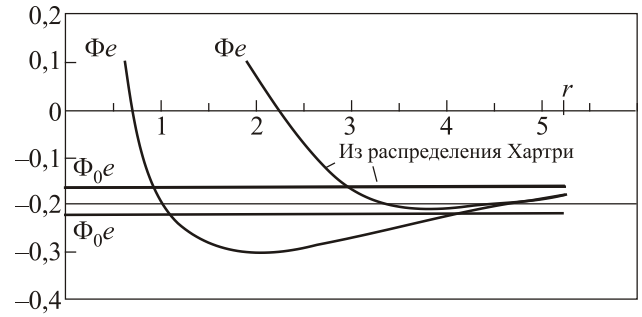


Рис. 5. Потенциальная энергия валентного электрона атома Rb в эффективном потенциальном поле Φ и в среднем эффективном поле Φ_0 как функции расстояния от ядра r ; энергии даны в единицах e^2/a_0 , расстояние r в единицах a_0 (взято из [7]).

«Закрывая» металлический сценарий взаимодействия (положительная по знаку энергия E (26)), рис. 4 сохраняет актуальность в статистике газовых (в частности, криогенных) сред. Благородные жидкости — аргон, криптон, ксенон — имеют относительно низкую, но все же конечную температуру кипения, что говорит о существовании дальнедействующего притяжения между криогенными атомами. Основной претендент на эту роль — силы Лондона [14] с энергией

$$E_{\text{Lond}} = -C/R^6, \quad C = \frac{3}{2} \alpha_a \alpha_b \frac{I_a I_b}{I_a + I_b}. \quad (27)$$

Здесь α_i — электронные поляризуемости взаимодействующих атомов, I_i — соответствующие потенциалы ионизации. Дально(коротко)действие сил Слэтера $E \equiv E_{\text{prox}}$ резонно обсуждать на фоне свойств взаимодействия Лондона E_{Lond} .

Прежде всего о координатной зависимости. Любое уравнение состояния газовой среды (например, уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов [2]) нуждается во взаимодействиях двух типов: притяжении на больших расстояниях и отталкивании на малых. Существующий феноменологический потенциал Леннард-Джонса

$$V(r) = V_0 \left(\frac{a^{12}}{r^{12}} - \frac{b^6}{r^6} \right) \quad (28)$$

построен с пониманием его длинноволновой части (различные типы сил Ван-дер-Ваальса, в частности силы Лоренца (27)). Что касается отталкивания, оно считается контактным на расстояниях порядка боровских либо аппроксимируется степенью 12, имеющей одно достоинство: $12 = 6 \cdot 2$. В этом смысле детали эффекта близости $E_{\text{prox}} > 0$ содержат некую физику, «говорящую» о свойствах положительной части взаимодействия (28). Оно оказывается совсем не контактным.

Согласно (28), эффект близости (26) реально интересен, если в зависимости $E_{\text{prox}} \propto x_d^{-n}$ показатель

$n < 12$. Проверка этой зависимости с помощью данных рис. 3, 4 и простых оценок* показывает, что это с избытком так: $n \leq 6$ — особенно в области $x_d > 5$.

При сравнении чисел удобно записать E_{Lond} в безразмерных переменных TF-формализма. В качестве ориентира надо иметь в виду, что поляризуемости $\alpha_i \propto b_i^3$. Поэтому комбинация $\alpha_a \alpha_b / R^6$ из (27) сразу же обезразмеривается нужным для TF-формализма способом. И если $E(x_d)$ (рис. 3, 4) является подходящей степенной функцией x_d : $E(x_d) \propto x_d^{-6}$, что, судя по данным рис. 4(б), вполне разумно в газовой области, отношение E_{Lond}/E принимает вид

$$E_{\text{Lond}}/E \propto I_a/V_{\text{coul}} \ll 1. \quad (29)$$

Обе составляющие пропорции (29) приведены выше: энергия I_a — формулой (15), масштабы V_{coul} — формулами (24)–(26).

Согласно (29), отталкивание с той же координатной зависимостью ($E(x_d) \propto x_d^{-6}$) преобладает над притяжением (27), что противоречит действительности. Одна из причин несоответствия может заключаться в количественно недостаточной точности приближения Томаса–Ферми на больших расстояниях. Для ксенона, например, сравнение распределений плотности электронов, отвечающих уравнениям с учетом обменной поправки (кривая A) либо обмен+корреляция (кривая B), с распределением из первоначальной TF-модели для одиночного атома (кривая C) представлено на рис. 6. Расстояние r дано в единицах a_0 . Очевидна качественная разница в поведении кривых A, B, C — не в пользу C на больших расстояниях [15]. Эта разница приводит к изменению координатной зависимости

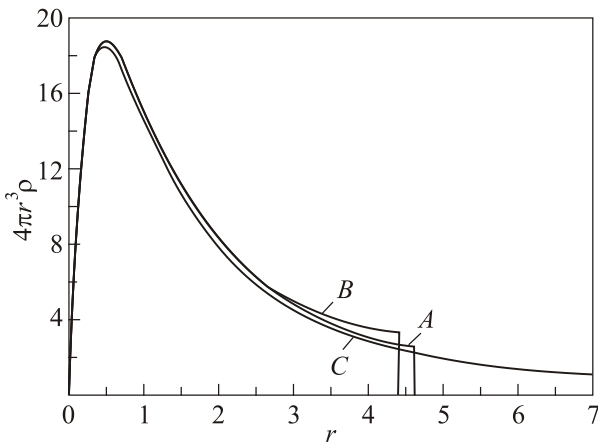


Рис. 6. Плотность электронов в окрестности заряженного Z-центра в разных моделях. Плотность электронов с учетом обменной поправки (кривая A), обмен+корреляция (кривая B), простейшая TF-модель для одиночного атома (кривая C) [15].

функции $E(x_d)$. Согласно расчетам [12], в приближении Томаса–Ферми–Дебая $E(x_d) \propto x_d^{-n}$, $n > 6$ (см. рис. 6 из [12]).

Рассуждения вокруг чисел, определяющих свойства потенциала Леннард–Джонса (28) актуальны в связи с экспериментами по обнаружению бозе-эйнштейновской конденсации (БЕС). Одной из проблем на пути достижения БЕС является вероятность перехода охлаждаемого бозе-газа в жидкое состояние при температуре T_{liq} более высокой, чем T_{BEC} , $T_{\text{liq}} > T_C$. Все доступные одноатомные газовые среды так и устроены. Для наблюдения БЕС придется слегка подогреть исследуемый газ, поддерживая его в метастабильном, газообразном состоянии [16]. Обоснование такой процедуры дает TF-формализм. Речь идет не о разогреве газа в целом, а о повышении электронной температуры T_e внешних оболочек многозарядной системы атомов. Контролируемый рост T_e (резонансная оптическая накачка) меняет вклад кинетической энергии в определениях (24)–(26) (см. также рис. 4), позволяя регулировать относительное значение положительного вклада в энергии Леннард–Джонса (28), удерживающее газ от перехода в жидкое состояние. При этом ионная составляющая газа может планомерно охлаждаться в область $T_{\text{liq}}^{\text{ion}} \leq T_C$, где ожидается БЕС. Ее наличие подтверждено экспериментами [16] на примере газа атомов рубидия.

Меняя ракурс, можно рассматривать энергию $E(x_d)$ в качестве корреляционной, включающей разность основных компонент (26) кулоновской и энергии нулевых колебаний. Напрашивается аналогия между рассуждениями (18)–(22) и аргументами из физики классической плазмы (см. Приложение 2, формулы (П2.5)–(П2.7)).

Несколько слов о конечной плотности электронов (рис. 3) на внешней границе ячейки Вигнера–Зейтца. Эта малозаметная (наряду с конечностью и положительностью энергии $E(x_d)$, рис. 4) деталь позволяет говорить о существовании в газе TF-кластеров вырожденного, примесного состояния. Особенно наглядно его наличие проявляется в проводящих свойствах системы TF-кластеров, обсуждаемых в следующем разделе.

4. За количественными оценками остается без внимания разное происхождение энергий E_{prox} (26) и E_{Lond} (27). Силы Лондона имеют электромагнитную природу (индуцированное диполь-дипольное взаимодействие). Наиболее отчетливо это проявляется в обсуждаемом ниже плоском варианте задачи о силах Казимира между двумя металлическим полупространствами. Здесь в качестве первопричины речь идет о квантовании фотонного спектра в промежутке между металлами. Энергия E_{prox} возникает как один

* Проверка: для точки $E = 0,1$, $x = 3,25$ (рис. 2) величина из $(a/x)^6 = E$ равна $a^6 = 117,814$. Следующая удобная точка: $E = 0,02$, $x = 4,00$. С использованием $a^6 = 117,814$ для точки $x = 4,00$ получается $E \approx 0,028$!

из эффектов близости и по своей сути связана с продольными кулоновскими силами. В этой связи неудивительна разница их возможной температурной зависимости. Энергия Лондона (27) ярко выраженной температурной зависимости не имеет. С энергией (26) другая ситуация.

Уже при обсуждении граничных условий (12) говорилось о том, что исходная ТФ-модель (10)–(13) внутренне согласована лишь при нулевой температуре. Конечные значения T стимулируют уход электронов на периферию ячейки Вигнера–Зейтца, где они накапливаются на границе (17). Нужна модификация условий равновесия, содержащая температуру. Вариант предложен в работе Маршака и Бете [17]:

$$\rho(x, T) = \rho_0(x) \left(1 + \frac{t^2}{\rho_0^{3/2}(x)} \right), \quad (30)$$

$$\rho_0(x) = \sigma_0 \left(\varphi(x) + \frac{1}{e} \zeta \right)^{3/2},$$

$$t^2 = \frac{\pi^2 T^2}{8e^2 (\varphi(x) + \zeta/e)^2} \rho_0^{3/2}(x).$$

Здесь $\varphi(x)$ — безразмерный электропотенциал (20), ζ — безразмерный уровень Ферми (обозначения из [17]), $t \neq 0$ — некая безразмерная температура с амплитудой, удовлетворяющей требованию

$$t^2 / \rho_0^{3/2} < 1, \quad \rho_{00} \equiv \rho_0^{\min}, \quad (30a)$$

где ρ_0^{\min} — минимальное значение электронной плотности в интервале $0 \leq x \leq x_d$ (обычно этот минимум находится на внешней границе ячейки Вигнера).

При $T \rightarrow 0$ выражение (30) для плотности переходит в определение (10). Сами авторы [17] говорят об использовании разложения (30) в ТФ-теории для астрофизических целей. Но характер тепловой добавки очень правдоподобен в ожидаемой картине ухода электронов из центральной части на периферию ячейки Вигнера (поправка тем значительней, чем меньше плотность электронов на границе ячейки). Решение уравнения (11) с плотностью (30) и граничными условиями (17) оформляет этот процесс количественно.

Хотелось бы подчеркнуть, что определения (30), (30a) не дают возможности ввести конечную температуру в задачу Томаса–Ферми (10)–(13) для нейтрального атома. Второе из граничных условий (12) обязательно нарушает требование (30a). Что касается задачи (11), (17), (30), ее постановка согласована. А детали решения имеют прямое отношение к количественной картине развития процесса диссоциации в слаболегированных полупроводниках при низких температурах (подробнее см. ниже).

4. Эффекты близости в слоистых слабопроводящих системах

Интересное переплетение взаимодействий Слэтера E_{prox} (26) и Лондона E_{Lond} (27), а также намеки на вырожденную полупроводимость в газовых средах, отодвинутые «за кулисы» техническими сложностями, дают повод обсудить более детально эти проблемы в плоской геометрии. Речь идет об эффектах близости в искусственно приготовленных плоских сэндвичах. Хорошо известна, к примеру, структура Казимира, состоящая из двух металлических полупространств, разделенных вакуумным промежутком шириной $2l$. Как и в сферической геометрии, где возникают силы Лондона (27), металлы с вакуумной щелью $2l$ между ними испытывают притяжение, определяемое известными силами Казимира «фотонного» происхождения [18, 19]:

$$F_{\text{Cazim}} = \frac{\pi^2 c \hbar}{240 l^4}, \quad (31)$$

c — скорость света в вакууме.

Наличие сил Слэтера (26) кулоновского происхождения позволяет рассчитывать на их появление и конкуренцию с (31) в задаче Казимира. Обратим внимание на другие, качественно важные мотивы использования слоистой геометрии для изучения явления диссоциации в полупроводящих системах.

Дело в том, что обсуждаемые выше кластерные образования — Z -заряженное ядро + нейтрализующее электронное облако — пространственно сильно неоднородны. Проводимость среды, составленной из их набора, реализуется, в основном, с участием электронных состояний на периферии ячеек Вигнера–Зейтца и технически сложна для расчетов. В результате свойства проводимости как основного источника информации о диссоциации в идеальной, пространственно однородной проводящей среде с возможностью использования формулы (5) пропадают. Частично этот пробел удается восполнить, привлекая на помощь широко известные в полупроводимости методики приготовления селективно легированных слоистых структур [20]. Пример такой реализации приведен на рис. 7.

Если сэндвич устроен совсем просто — в нем чередуются чистые и легированные слои одного и того же полупроводника — вольт-амперная характеристика (ВАХ) слоистой структуры в направлении, поперечном плоскостям сэндвича, должна содержать информацию о скачках уровня Ферми между чистыми и легированными частями слоистой структуры. Такую задачу можно количественно оформить и, в принципе, хорошо измерить, что не так уж и мало на фоне возможностей (5), используемых идеальной статистикой. В частности, возникает количественная мера основному предсказанию ТФ-теории: одно и то же селективное легирование (см. рис. 7) может сопровождаться при-

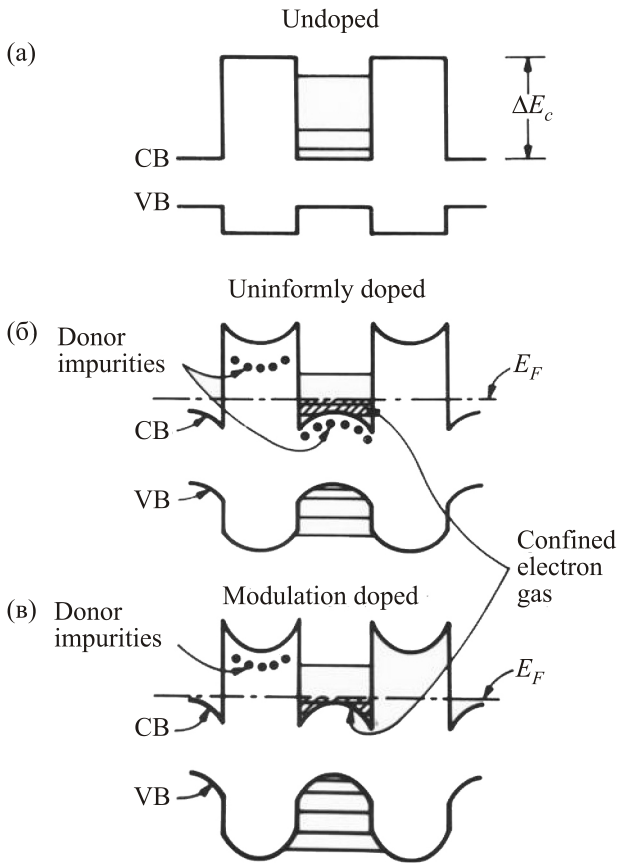


Рис. 7. Схема слоистой структуры [20] с берегами, легированными донорами Слэтера [12]: (а) слоистая структура с разными значениями E_g (в нашем случае такая модуляция не предполагается); (б) однородное легирование, также отсутствующее в постановке задачи (32)–(43); (в) селективное легирование, отвечающее условиям задачи (32)–(43).

знаками вырожденности ((24)–(26) и рис. 4) либо классического ((1)–(5)) поведения тока через слоистую систему.

Эффекты близости в одномерных слоистых структурах заслуживают внимания и сами по себе, являясь технически простейшей моделью развития диссоциации в полупроводящих средах.

1. Рассмотрим одну границу. В рамках ТФ-представлений модельная задача решена Френкелем [21].

Вырожденная система занимает полупространство $x < 0$ (у Френкеля это металл, в наших планах речь идет о вырожденной полупроводимости с энергией Ферми $E_F = E_{\text{гтохи}} > 0$). Вакуум (или собственный полупроводник) в области $x > 0$. Для металла имеем

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 4\pi\sigma_0(\varphi^{3/2} - V_i^{3/2}), \quad x < 0, \quad (32)$$

$$\varphi(x) = 0, \quad d\varphi/dx = 0, \quad x \rightarrow -\infty.$$

В вакууме

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 4\pi\sigma_0\varphi^{3/2}, \quad x > 0, \quad (33)$$

$$\varphi(x) = 0, \quad d\varphi/dx = 0, \quad x \rightarrow +\infty.$$

На границе металл–вакуум

$$\varphi(+0) = \varphi(-0), \quad \varphi'(+0) = \varphi'(-0). \quad (34)$$

Используя безразмерные переменные

$$\xi = x/a, \quad \chi(\xi) = \varphi(\xi)/V_i,$$

$$a = \left(\frac{3\pi}{2^{7/2}}\right)^{1/2} \left(\frac{e}{V_i a_0}\right)^{1/4} a_0, \quad (35)$$

имеем

$$\chi'' = \chi^{3/2}, \quad \xi > 0, \quad (36)$$

$$\chi'' = \chi^{3/2} - 1, \quad \xi < 0. \quad (37)$$

При этом

$$\chi = 0, \quad \chi' = 0, \quad \xi \rightarrow +\infty, \quad (38)$$

$$\chi = 1, \quad \chi' = 0, \quad \xi \rightarrow -\infty. \quad (39)$$

Первые интегралы (36), (37) находятся явно (в этом преимущество одномерных уравнений по сравнению с (11), (20)):

$$\frac{1}{2}(\chi')^2 = \frac{2}{5}\chi^{5/2}, \quad \xi > 0, \quad (40)$$

$$\frac{1}{2}(\chi')^2 = \frac{2}{5}\chi^{5/2} - \chi + \frac{3}{5}, \quad \xi < 0. \quad (41)$$

Интегрируя (40) еще раз с учетом (38), получаем в области $\xi > 0$

$$\chi(\xi) = \frac{400}{(b + \xi)^4}, \quad (42)$$

где b — постоянная интегрирования.

В области $\xi < 0$

$$\chi(\xi) = - \int_{\chi(0)}^{\xi} \frac{d\chi}{\left(\frac{4}{5}\chi^{5/2} - 2\chi + \frac{6}{5}\right)^{1/2}}. \quad (43)$$

Определяем $\chi(0)$ и b на основании (38), (39) (непрерывность χ и χ' в нуле):

$$\chi(0) = 3/5, \quad b = 2(125/3)^{1/4}. \quad (44)$$

Согласно (33), плотность электронов $\rho(x) \propto \varphi^{3/2}$, т.е.

$$\rho(\xi) = \sigma_0\varphi^{3/2} = \sigma_0V_i^{3/2}\chi^{3/2}(\xi) \propto \frac{1}{(b + \xi)^6}. \quad (45)$$

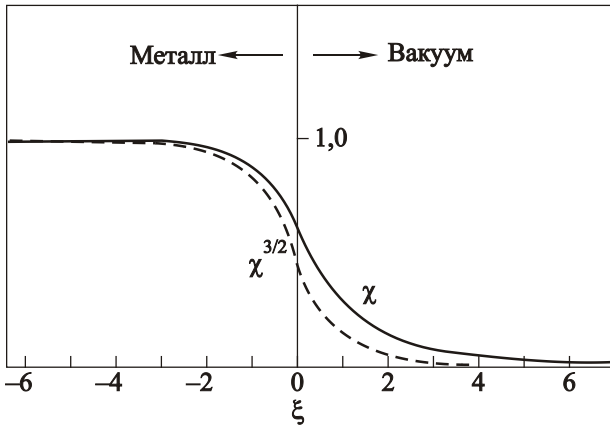


Рис. 8. Поведение потенциала $\chi(\xi)$ и плотности $\chi^{3/2}(\xi)$ в окрестности границы металл–вакуум [21].

В оценке (45) для плотности электронов в вакууме функция $\chi(\xi)$ взята из (42).

Поведение $\chi(\xi)$ и $\chi^{3/2}(\xi)$ изображено на рис. 8. Отметим, что в решении Френкеля нет нормировочных условий на полное число частиц. Количество электронов, покидающих легированную часть, полностью определяется условиями непрерывности электрохимических потенциалов.

2. Автор [21] полагал свою модель границы металл–вакуум вполне реалистичной, доведя расчеты до конкретных чисел, приведенных в табл. 4.

Таблица 4. Значения a из (35) и V_i для щелочных металлов

Металл	$a, \text{Å}$	V_i
Литий	0,743	4,87
Натрий	0,824	3,21
Калий	0,916	2,11

К настоящему времени модель ионного «желе» не потеряла своей актуальности. На рис. 9 представлены расчеты 70-х [8,22] для θ -границы рис. 8 с учетом обмена и корреляционных эффектов в системе вырожденных электронов при нулевой температуре. Из качественных новостей на рис. 9 — появление осцилляций Фриделя [8], возникающих вблизи любой неоднородности вырожденного газа. Задача нормирована на энергию Ферми, поэтому варьирование r_s (энергии Ферми) лишь обостряет градиенты, не меняя асимптотик $n(\xi)$ на больших расстояниях от θ -границы. В данном обзоре ссылка на [22] и рис. 9 — лишний повод оправдать использование результатов Френкеля для нужд статистики слабого легирования в слоистых полупроводниках n -типа.

Что касается общей задачи о свойствах отдельной границы в слоистых структурах при нулевой температуре, здесь приближение Френкеля должно уточняться. Так, близким по содержанию оказывается процесс возникновения 2D-электронного слоя в отдельной гетеро-

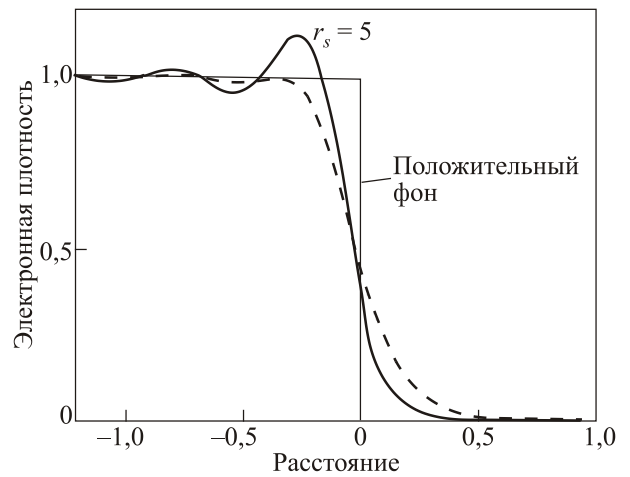


Рис. 9. Модель желе для θ -границы [22] для рис. 8 с учетом осцилляций Фриделя.

структуре, используемый в практике изготовления низкоразмерных электронных систем (см. [20] и рис. 10). При этом важны дополнительные скачки собственных энергетических щелей между контактирующими полупроводниками, что способствует переходу электронов из доноров левой части схемы на ее правую половину (прием, позволяющий резко улучшить проводящие свойства 2D-системы электронов).

3. Решение (32)–(45) является плоским аналогом сферически симметричной структуры (10)–(13) отдельного кластера. Для выявления эффектов близости нужен одномерный вариант задачи Слэтера и Кротера [12], предполагающий конечность промежутка $2l \neq \infty$ между вырожденными полупространствами. Обозначим $\chi_{in}(\xi, l)$ потенциал внутри вакуумного промежутка с началом координат на его середине. Функции $\chi_{out}(\xi, l)$ — его значения в металлических берегах. По аналогии с (40) запишем

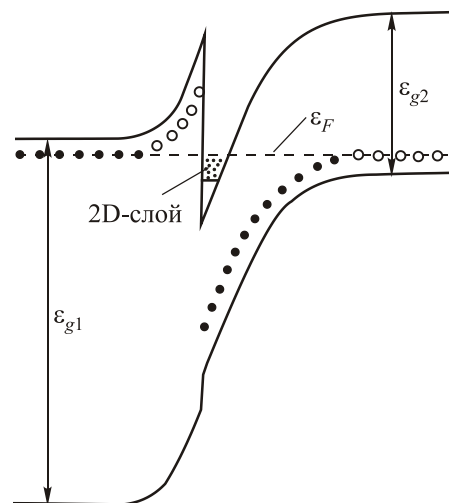


Рис. 10. Двумерный электронный слой, возникающий на границе двух полупроводников с разными значениями ширины запрещенной зоны [20].

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(\chi'_{in})^2 &= \frac{2}{5}\chi_{in}^{5/2}(\xi, l) - \delta \cdot \chi_{in}(\xi, l) - \\ &- \frac{2}{5}\chi_{in}^{5/2}(0, l) + \delta \cdot \chi_{in}(0, l), \quad \delta = V_{in}/V_{out}, \quad (46) \\ \chi'_{in}(0, l) &= 0, \quad -l \leq \xi \leq +l. \end{aligned}$$

Выражение (46) предусматривает конечность энергии Ферми $V_{in} \neq 0$ в зоне $-l \leq \xi \leq +l$. Напомним, что в задаче Френкеля $V_{in} = 0$.

В металлах

$$\frac{1}{2}(\chi'_{out})^2 = \frac{2}{5}\chi_{out}^{5/2}(\xi, l) - \chi_{out}(\xi, l) + \frac{3}{5}, \quad (47)$$

$$-\infty \leq \xi < -l \quad \text{или} \quad +l \leq \xi < +\infty.$$

Константы интегрирования $\chi_{in}(0, l)$, $\chi_{in}(+l_{(+0)}, l) = \chi_{out}(+l_{(-0)}, l)$ и $\delta(l)$ определяются, как и в (43), (44), граничными условиями (38), (39) на границах $\xi = \pm l$. Кроме того, имеется условие согласования, происхождение которого следует пояснить. Выражение $\chi'_{in}(\xi, l)$ (46) и все последующие выкладки содержат константу $\chi_{in}(0, l)$, которая на уровне (46) еще сама не определена. Поэтому, записывая второй интеграл в форме

$$\xi = - \int_{\chi_{in}(0, l)}^{\chi_{in}(\xi, l)} \frac{d\chi_{in}}{\left[\frac{4}{5}\chi_{in}^{5/2} - 2\delta \cdot \chi_{in} - \frac{4}{5}\chi_{in}^{5/2}(0, l) + 2\delta \cdot \chi_{in}(0, l) \right]^{1/2}}, \quad (49)$$

можно использовать условие

$$0 = \int_{\chi_{in}(0, l)}^{\chi_{in}(l, l)} \frac{d\chi_{in}}{\left[\frac{4}{5}\chi_{in}^{5/2} - 2\delta \cdot \chi_{in} - \frac{4}{5}\chi_{in}^{5/2}(0, l) + 2\delta \cdot \chi_{in}(0, l) \right]^{1/2}} \quad (50)$$

для нахождения трех констант интегрирования.

Расчетная схема (46)–(50) дополняется графиками на рис. 11 и 12. На первом из них собраны детали поведения $\chi(\xi, l)$ при разных значениях l . Функция $\chi(\xi, l)$ объединяет части решения $\chi_{in}(\xi, l)$, $\chi_{out}(\xi, l)$ (46)–(50) в единое целое с переносом начала отсчета на θ -границу (решать задачу удобнее в представлении (46)–(50), представлять результаты проще с помощью функции $\chi(\xi, l)$ на рис. 11).

Рисунок 12 дает представление о зависимости минимального значения $\chi(l, l) \equiv \chi_{min}$ от ширины вакуумной прослойки $2l$. Малость χ_{min}

$$\chi_{min} \ll 1 \quad (51)$$

является одним из возможных (наряду с определением $x_d^* \gg 1$, см. рис. 2) критериев «газовости» задачи.

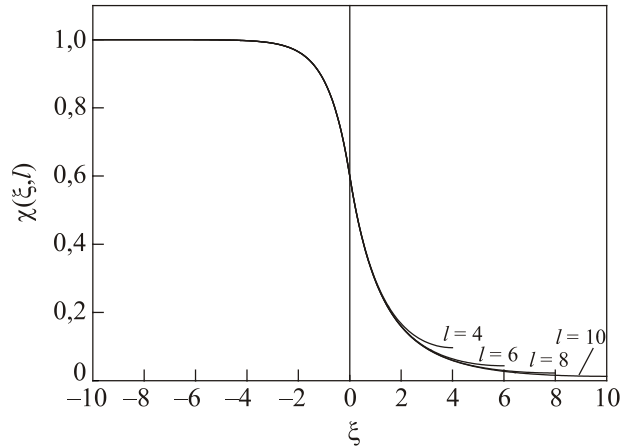


Рис. 11. Детали поведения решения системы (46)–(50). Функция $\chi(\xi, l)$ объединяет части решения $\chi_{in}(\xi, l)$, $\chi_{out}(\xi, l)$ из этих формул с переносом начала отсчета на θ -границу. Конкретные графики отвечают значениям $l = 4, 6, 8, 10$.

Возвращаясь к работе Слэтера и Кротера [12] с результатами (24)–(26) и рис. 3 и 4(а), можно сказать, что в рамках ТФ-формализма речь идет о проги-вырожденной полупроводимости. Наличие конечной плотности электронов на внешней границе ячейки Вигнера, аналогично определениям (46)–(51), полная энергия $E_{проги}$ (26) и ее свойства на рис. 4(а), аналогичные поведению $\delta(l)$ (46), позволяют назвать ее энергией Ферми неоднородного вырожденного полупроводника. Положительность $E(x_d)$ (26) имеет прозрачный физический смысл: большая энергия вырождения в фермиевской части ТФ-кластера и возможность уменьшить ее масштабы за счет равновесного «выталкивания» части электронов в область энергий со сплошным спектром приводят к возникновению конечной (сильно неоднородной) плотности электронов с энергиями выше дна зоны проводимости (выше нуля в ТФ-формализме).

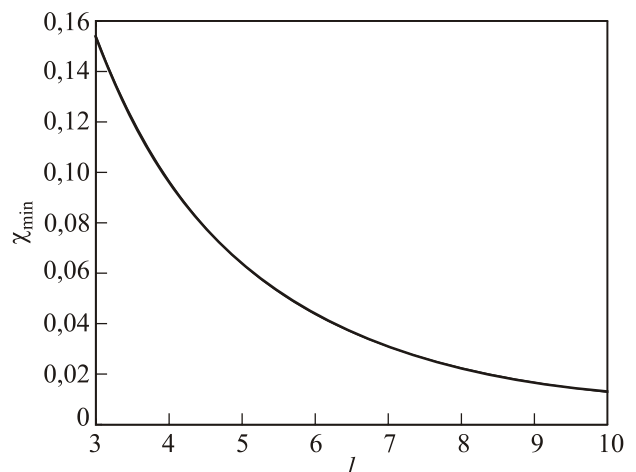


Рис. 12. Зависимость минимального значения $\chi(l, l) \equiv \chi_{min}$ от ширины вакуумной прослойки $2l$, следующая из решения системы (46)–(50).

Появление вырожденной полупроводимости в TF-статистике слабелегированных полупроводников альтернативно имеющимся в идеальной статистике представлениям о ее природе [1,23]. Здесь необходимым условием вырождения является сильное легирование полупроводника.

4. Конечность температуры радикально трансформирует равновесие на отдельной границе металл–вакуум. Уравнение (36) с учетом (30) принимает вид

$$\chi'' = \chi^{3/2} \left(1 + \frac{t^2}{\chi^2} \right), \quad \xi > 0. \quad (52)$$

Здесь $t \neq 0$ — некая безразмерная температура с амплитудой, удовлетворяющей требованию

$$t^2 / \chi_{\min}^2 < 1, \quad (53)$$

где χ_{\min} — минимальное значение этой функции в интересующей нас граничной задаче. В условиях (53) задача о поведении $\chi(\xi, t \neq 0)$ несовместима с условиями Френкеля (38), (39) на бесконечности (не может быть сформулирована на отдельной границе металл–вакуум; нужен сэндвич с конечным вакуумным промежутком $2l$). Чтобы убедиться в этом, допустим обратное: решение Френкеля для одной границы существует и при $T \neq 0$. В этом случае первый интеграл (52) принимает вид

$$\frac{1}{2}(\chi')^2 = \frac{2}{5}\chi^{5/2} + 2t^2\chi^{1/2}, \quad \xi > 0, \quad (54)$$

удовлетворяя требованию $\chi'(\xi \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, если существует решение $\chi(\xi) \rightarrow 0$.

Следующий шаг — получение с помощью (54) зависимости $\chi(\xi)$ с поведением $\chi(\xi \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ (по аналогии с переходом от (40) к (42)) — разрушает эти иллюзии. В самом деле, имеем

$$\int_{\chi(0)}^{\chi(\xi)} \frac{d\chi}{\sqrt{\frac{4}{5}\chi^{5/2} + 4t^2\chi^{1/2}}} = \xi. \quad (55)$$

Пока $t^2 = 0$, интеграл (55) сводится к $\chi^{-1/4}$, и вычисления ведут к ответу (42), $\chi(\xi) \propto \xi^{-1/4}$. Если же $t^2 \neq 0$, при малых $\chi(\xi)$ (такое поведение этой функции нас интересует) основным в знаменателе (55) оказывается слагаемое $t^2\chi^{1/2}$. В результате $\int d\chi / \chi^{1/4} \propto \chi^{4/5}$, и уравнение (55) выдает внутренне противоречивое заключение: $\chi^{4/5} \propto \xi$, или $\chi(\xi) \neq 0 |_{\xi \rightarrow \infty}$, что и требовалось показать.

Другое дело, когда расстояние между берегами сэндвича конечно. В этом случае условие $\chi(\xi) |_{\xi \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ заменяется на $\partial\chi / \partial\xi |_{\xi=0} = 0$ (начало координат смеще-

но к середине сэндвича), и тот же интеграл (55) принимает вид

$$\int_{\chi(0)}^{\chi(\xi)} \frac{d\chi}{\sqrt{4t^2[\chi^{1/2} - \chi^{1/2}(0)]}} = \xi, \quad (56)$$

или

$$\chi(\xi) = \chi_0 \left(1 + \frac{9t^2\xi^2}{4\chi_0^3} \right), \quad \chi_0 \equiv \chi(0). \quad (57)$$

Выражение (57) конечно (в меру $\chi(0) \neq 0$) и определяет свойства $\chi(\xi)$ в центральной части сэндвича. Учитывая, что исходное уравнение (52) содержит в качестве возмущения температурное слагаемое t^2/χ^2 , в разложении (57) можно ориентироваться на поведение $\chi_0 \approx \chi_{\min}$, где $\chi_{\min}(l)$ — функция, представленная на рис. 12.

5. Несколько слов о варианте (1)–(5), в котором слабелегированный полупроводник n -типа при низких температурах имеет уровень Ферми в окрестности E_d ниже дна зоны проводимости. Задача о свойствах границы (рис. 8) имеет смысл и в этом случае с одним важным отличием. Уровень Ферми в левой части рисунка (зона $x < 0$) находится ниже дна зоны проводимости.

Смена знака скачка уровня Ферми на границе (рис. 8) ведет к двум последствиям. Во-первых, никаких эффектов близости при нулевой температуре (в отличие от результатов (42), (51)). Во-вторых, температурная часть задачи, хотя и требует (как и в постановке (52)–(57)) ограниченности интервала $2l$, приобретает активационный характер вида (4), что позволяет легко различать наблюдаемые проявления тепловых эффектов близости в условиях $E_F > 0$ либо $E_F < 0$.

6. Обращаясь к задаче о проводимости сэндвича в нормальном его границам направлении, отметим разнообразие таких постановок в литературе. Имеется классическая задача полупроводимости о свойствах границы металл–полупроводник с больцмановской статистикой для полупроводника [1]. Актуален ее аналог для границы металл–электролит [9]. То же самое с проводимостью многослойных структур [24] и т.д. Каждое из обозначенных исследований не универсально, ориентируясь на запросы потребителя. Спрашивается, чего ожидать от измерений поперечной проводимости сэндвича при наличии эффектов близости в интересующей нас слоистой системе? Промежуток $2l$ между легированными берегами сэндвича на рис. 7 не является пустым. Согласно изложенной выше равновесной TF-картине происходящего, он заполнен электронами, способными принимать участие в переносе заряда с одной проводящей границы на другую без использования туннельной «прозрачности» D_{tun} прослойки собственного полупроводника [25]. Вариант определения прозрачности $D_{TF} \neq D_{\text{tun}}$, имеющей TF-происхождение, заключается в следующем.

В рамках TF-формализма исходная связь между частями сэндвича проводник–изолятор–проводник возникает из требования

$$\mu = \text{const}, \quad \mu = e\varphi(x) + \zeta(x), \quad (58)$$

по сечению сэндвича. Равновесие (58) является многочастичным, оставляя открытым вопрос о свойствах электронного транспорта, в расчетах которого, как правило, используется одночастичный язык. Не претендуя на общность и ссылаясь на успешное использование нашего алгоритма в аналогичных по смыслу задачах, ниже полагается, что отдельный электрон, пересекая зону проводник–изолятор–проводник, «ощущает» ее наличие, реагируя на равновесный электропотенциал $\varphi(x)$

$$e\varphi(x) = \text{const} - \zeta(x), \quad (59)$$

способный возмущать одноэлектронное движение. Располагая информацией (46)–(50), т.е. зная явный вид $\zeta(x)$, можно с помощью (59) найти, к примеру, вероятность D_{TF} одночастичного надбарьерного отражения и построить с ее помощью баллистическую ВАХ тока через барьер.

Приближение (58), (59) дает возможность согласованно квантовать одноэлектронное движение в многоэлектронных квантовых точках [26], рассчитывать положение и форму квантовых ступеней проводимости в квазиодномерных каналах [27], определять детали ВАХ для 2D-систем в режиме квантового эффекта Холла [28,29] и т.п. Его использование в задаче о проводимости трехслойника с учетом эффектов близости позволяет сразу же обнаружить главное: проводимость (прозрачность D_{TF} трехслойника) становится заметной в условиях $2l \gg a$, заметно упреждая туннельный сценарий с прозрачностью D_{tun} прохождения электронов через слабопроводящую часть сэндвича.

Конкретные предложения в определении D_{TF} сводятся к использованию формул надбарьерного отражения для электрона, преодолевающего зону действия гладкого потенциала $U(x) = -kx^2/2$ [6]:

$$D_k = \frac{1}{1 + \exp(-2\pi\varepsilon_k)}, \quad \varepsilon_k = \frac{E}{\hbar} \sqrt{\frac{m_*}{k}} \quad (60)$$

m_* — эффективная масса электрона, k — кривизна потенциала $U(x)$ на его вершине, E — одночастичная энергия электрона, отсчитываемая от дна резервуара, содержащего барьер $U(x)$.

Для TF-сэндвича в условиях $t \neq 0$ кривизна k в его центральной части с учетом определений (57), (59) имеет вид

$$k \rightarrow 9t^2/(4\chi_0^3), \quad (61)$$

являясь мерилем эффекта «утечки» электронов с бортов сэндвича к его середине.

Задача о структуре вольт-амперной характеристики отдельного трехслойника распадается на части, каждая из которых интересна по-своему. Скорее всего, ВАХ TF-сэндвича является наиболее чувствительным инструментом для изучения деталей неоднородного TF-состояния между металлическими пластинами. Возникает интерес к вопросу о структуре ВАХ TF-сэндвича на фоне туннельной ВАХ вакуумного (диэлектрического) сэндвича Казимира без учета эффектов близости. Наличие $\sigma_{\text{прох}}(l) \propto D_{TF}$ должно сказываться на происходящем в STM-спектроскопии, где связь между иглой и проводящей поверхностью образца считается туннельной с вакуумным промежутком между металлами, без эффектов близости. Интересны возможности туннельной спектроскопии в изучении деталей состояния «вырожденный полупроводник», фигурирующего в теории туннельных диодов [23].

5. Кластеры Томаса–Ферми–Дебая в полупроводящих средах

Тепловой распад многозарядных атомов, имеющий место в TF-формализме при низких температурах (см. формулы (30), (30а) и (52)–(57)), возникает в связи с низкотемпературной неустойчивостью, ведущей к уходу электронов из центральной части отдельной ячейки Вигнера–Зейтца на ее периферию. Этот сценарий находится в видимом противоречии с известной способностью полупроводящих сред экранировать поле любого точечного заряда (см., например, [1–3,9]). В действительности противоречия нет. Речь идет о двух предельных случаях, обозначенных выше формулой (9). В одном из них (низкотемпературном, $T \leq E_d$) заряженные ядра многозарядных доноров окружены противоионами (электронами) одного знака (на спектральном языке — работает однозонное приближение). Здесь полное экранирование заряженного ядра невозможно. Для сохранения интегральной нейтральности в пределах каждой из ячеек Вигнера–Зейтца нужны специальные граничные условия на ее внешней границе. Если же отдельный заряженный центр находится в собственном полупроводнике (слабое легирование ($n_d \lambda_0^3 < 1$), конечные температуры, $T \geq E_d$), то его поле экранируется полностью на дебаевских расстояниях λ собственными свободными носителями двух знаков (электронами и дырками — двухзонное приближение).

Понятие о дебаевской длине возникает в разных задачах физики полупроводимости: контактных явлениях [1,3,9], транспортных задачах с переносом зарядов в электронных и ионных средах [1,3,9,30–34], корреляционных явлениях [2] и т.п. Являясь мерой экранирующих свойств среды, дебаевская длина определяется выражением

$$\lambda_0^{-2} = \frac{8\pi e^2}{\varepsilon T} n_0, \quad (62)$$

где ε — диэлектрическая постоянная среды, n_0 — плотность экранирующих зарядов. Отметим для дальнейшего независимость λ_0 от эффективных масс свободных носителей. Кроме того, $\lambda_0 \gg b_*$, если речь идет о малых плотностях n_0 экранирующих зарядов в собственных полупроводниках.

1. Существующие представления о классическом дебаевском доноре (D-кластер) содержатся в уравнениях [1–3]

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi}{\varepsilon}\sigma(r), \quad \sigma(r) = |e|[n_+(r) - n_-(r)], \quad (63)$$

$$n_{\pm}(r) = n_0 \exp[e_{\pm}\varphi(r)/T], \quad (64)$$

$$r\varphi(r)|_{r \rightarrow 0} \rightarrow Z, \quad \varphi(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \quad (65)$$

и деталях решения этой системы, содержащего понятие дебаевской длины экранирования. Здесь n_0 — равновесная плотность электронов и дырок в однородном собственном полупроводнике.

Граничные условия (12) в атомной системе уравнений и (65) для классического донора выглядят идентичными. Но за внешней похожестью стоит разная физика. Вторые из этих условий, дающие возможность ставить задачу о структуре отдельного кластера, имеют разную степень обоснованности. Квантовая версия (9)–(12) не допускает обобщения на конечные температуры не только в связи с ограниченностью определения связи $n(r) = \hat{F}[\varphi(r)]$ (10), теряющую смысл в области $n(r) \rightarrow 0$. В атомных условиях (атом в электромагнитном вакууме), когда поле заряженного центра экранируется лишь одним сортом противоионов (электронов), классическая часть хипотенциала электронов $\zeta(n)$ имеет структуру $\zeta(n) \propto T \ln n$, расходящуюся при $n(r) \rightarrow 0$. Расходимость $\zeta(n)|_{r \rightarrow \infty}$ влечет за собой и «плохое» поведение $\varphi(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow \infty$, противоречащее требованию (12). Убрать эти затруднения из формализма можно двумя способами: положив $T \rightarrow 0$ (что и предполагается в теории [4–8]) либо принимая специальные меры по устранению расходимости (граничные условия (17)).

Напротив, второе из условий (65) согласовано с определениями (63), (64) в области конечных температур: для предельного поведения $\varphi(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ достаточно выполнения требования $[n_+(r) - n_-(r)]|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ при сохранении на больших расстояниях конечности плотности каждой из фракций $n_{\pm}(r)$ (это свойство отсутствует в представлении (9)–(12)). Таким образом, отдельный внешний заряд, внедренный в собственный полупроводник, оказывается экранированным с точностью (63)–(65) на длине λ_0 (62) в условиях

$$n_d \lambda_0^3 \ll 1, \quad n_e^0 = n_p^0,$$

$$n_e^0 n_p^0 = 4 \left(\frac{T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e m_p)^{3/2} \exp[(-E_g)/T], \quad (66)$$

поддерживая гипотезу о существовании отдельного дебаевского кластера при конечных температурах. Определение n_e^0 — из [1], m_e, m_p — эффективные массы электрона и дырки, E_g — щель в спектре собственного полупроводника.

С первыми из граничных условий (12), (65) — обратная ситуация. Здесь квантовая версия (12) выглядит согласованной. Формально об этом можно судить, сославшись, к примеру, на разложение Бакера [35] для $\varphi_0(x)$ при малых значениях безразмерного расстояния x

$$\varphi_0(x) = 1 + \varphi'_0(0)x + 4x^{3/2}/3 + \dots, \quad x \ll 1. \quad (67)$$

Величина $\varphi'_0(0)$ конечна, справедлива при всех $Z \geq 1$ и не зависит от температуры.

Классическое условие $r\varphi(r)|_{r \rightarrow 0} \rightarrow Z$ (65) внутренне противоречиво. Из нескольких «осложнений» отметим нарушение для (64), (65) правил Эйнштейна в окрестности малых значений x . Выражение (64) возникает из требования $\nabla\mu = 0$, $\mu = e\varphi + \zeta(n)$ и, по определению, должно выполняться при всех значениях $0 \leq r < \infty$. При этом в пределе $r \rightarrow 0$ имеет место связь

$$n_{\pm}(0) = n_0 \exp[e_{\pm}\varphi(0)/T], \quad (68)$$

называемая «естественной граничной», играющей в задаче о правилах Эйнштейна роль граничного условия для дифференциального уравнения $\nabla\mu = 0$. Но в квантовой области $x \ll 1$ правильное определение $\varphi(0)$ имеет структуру (67), качественно не совпадающую с (68). Как следствие, определение (64) не может использоваться на малых расстояниях. Нет смысла и в первом из граничных условий (65), не коррелирующим ни с (68), ни с квантовостью задачи на подходе к области $r \rightarrow 0$. Выход для задачи в целом — в точном рассмотрении, что возможно лишь в редких, специальных случаях либо для центрально-симметричной геометрии в комбинировании возможностей теории [4–8] с классическим поведением (63)–(65) полей донора на больших расстояниях. В этом и состоит задача определения равновесных свойств TFD-донора (TFD-кластер), по возможности использующая результаты TF-формализма.

2. Обращаясь к TFD-сценарию и не претендуя на количественную точность, воспользуемся одним из результатов TF-теории для n -кратно заряженного кулоновского кластера, имеющего Z протонов в своем ядре. В этом случае «кулоновская внешность» кластера имеет вид потенциала V_n (повторение (15))

$$V_n = (Z - N)e/(\varepsilon r_0), \quad n = Z - N, \\ r_0 = x_0 c Z^{-1/3} b_*, \quad c = 0,8853. \quad (69)$$

Теория [5–8] определяет радиус x_0 заряженного кластера, отвечающий данному значению $q_{in} = (Z - N)/Z$ в ходе решения уравнений (10), (12), (14). Ряд его численных значений собран в табл. 2. При $q \rightarrow 0$ радиус TF-атома расходится: $x_0 \rightarrow \infty$.

Располагая (15), (69), можно формулировать классическую часть задачи для TFD-донора. Речь идет об уравнениях (63), (64) вместе с граничными условиями

$$\varphi(r_0) = (Z - N)e/r_0, \quad \varphi(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (70)$$

Здесь r_0 — радиус фермиевского ядра, следующий из расчетов [4–8] (см. в качестве примера табл. 2). Отметим, что граничные условия (70) имеют такой же вид, как и в задаче о свойствах плоской границы металл–полупроводник, рассмотренной в [1], подчеркивая аналогию между донорами с большими значениями Z и металлическими каплями. Здесь же уместно подчеркнуть, что неравновесная в TF-теории задача (14), (15) приобретает равновесное содержание в TFD-модели донора в собственном полупроводнике.

Большие значения $Z \gg 1$ необходимы для описания TFD-кластеров средствами теории Томаса–Ферми. В приложениях к свойствам реальных мелких доноров в германии и кремнии имеем: фосфор (№ 15), мышьяк (№ 33), сурьма (№ 51), висмут (№ 83) (см. [3] табл. 1.2; номера — из Таблицы Менделеева) с номерами Z , заметно превосходящими единицу. Что касается структуры (63), (64), (70) TFD-кластера на фоне его бороской версии (1), (4), здесь тоже есть что отметить. Мелкие доноры (1) имеют квантовомеханическое происхождение (в определениях (1) содержится эффективная масса электронов (дырок)). Формализм (63), (64), (70) в понятии эффективной массы практически не нуждается. Это замечание оказывается важным в понимании свойств электролитов как полупроводящих сред.

3. Более последовательно (на фоне (2)–(5)) учитывая взаимодействие заряженных фрагментов диссоциации, сценарий (63), (64), (70) имеет проблемы с процедурой легирования. Говорить об участии изолированных дебаевских кластеров (63), (64), (70) в транспорте полупроводника не приходится. Эти образования в целом нейтральны и на слабое внешнее поле реагируют лишь своей поляризацией, свойством, качественно ортогональным идее легирования. Положение дел меняется, когда с ростом плотности n_d легирующей примеси соседние дебаевские сферы начинают перекрываться между собой. Легирующая примесь начинает влиять на проводимость собственного полупроводника пороговым образом в режиме перколяции по проводящим сферам [3], как это представлено на рис. 13. Речь идет о выходе отношения (66) на рубеж $n_d \lambda_0^3 \sim 1$. Соседние дебаевские сферы начинают перекрываться между собой, образуя кластеры различной длины вплоть до критической, определяющей границу перколяционного перехода (переход в задаче о сферах [3]):

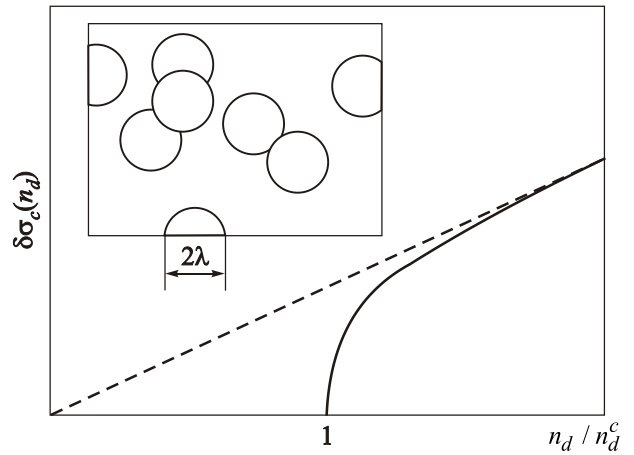


Рис. 13. Разность $\delta\sigma_c(n_d)$ (18) в разных сценариях диссоциации доноров легированного полупроводника. Пунктирная прямая характеризует проводимость слаболегированного полупроводника в стандартной модели с не взаимодействующими фрагментами диссоциации легирующей примеси плотности n_d . Сплошная линия — проводимость легированного полупроводника с учетом экранирующих явлений в окрестности каждого из заряженных легирующих центров. n_d^c определена в (71), (72).

$$n_d > n_d^c, \quad B_c = \frac{4}{3} n_d^c \lambda_0^3 \approx 2,7 \pm 0,25, \quad (71)$$

где λ_0 сохраняет смысл (62) с заменой $n_e \rightarrow n_e^0$. Величина B_c оценивалась численно разными авторами [3].

Сравнительное поведение проводимости $\sigma_c(n_d)$ легированного полупроводника в разных сценариях диссоциации доноров представлено на рис. 13. Речь идет о разнице

$$\delta\sigma_c(n_d) = \sigma_c(n_d) - \sigma_c(n_d \rightarrow 0). \quad (72)$$

В одном из них разность $\delta\sigma_c(n_d)$ (72) — линейная функция n_d (штриховая линия на рис. 13, все доноры ионизированы, электроны поступают в зону проводимости). В другом присутствует порог (71) дебаевского происхождения (сплошная линия на рис. 13). Индекс c в определении проводимости подчеркивает участие кулоновских сил в ее формировании.

4. Плоская модель TFD-кластера. Как и в пределе низких температур, технические проблемы в описании свойств TFD-кластера удобнее решать с использованием плоской модели донора. Модель дает возможность убедиться в реальности существования отдельного TFD-кластера и наличии «эффектов близости» дебаевского происхождения в периодической системе плоских доноров, погруженных в собственный полупроводник. С нарушением периодичности «эффекты близости» размываются, определяя перколяционное влияние плотности доноров (в данном случае цепочки металлических плоскостей с расстоянием $2d$ между соседями) на проводимость сэндвича (рис. 14).

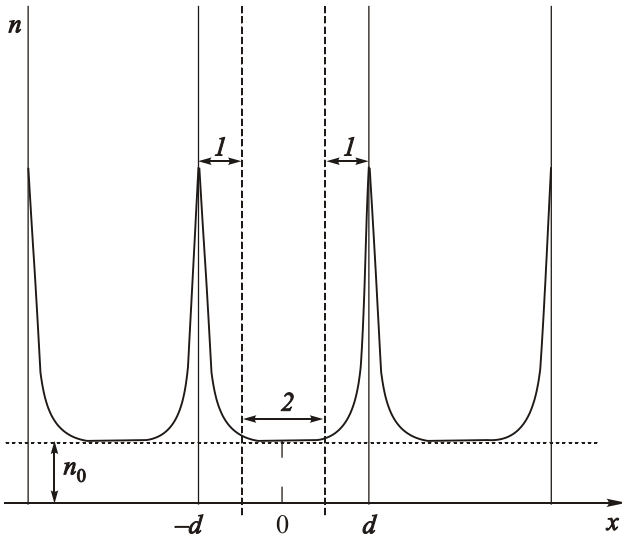


Рис. 14. Одномерная модель системы доноров в виде системы металлических плоскостей, внедренных в полупроводящую среду. Здесь $2d$ — расстояние между соседними проводящими плоскостями, метки «1», «2» определяют зоны экранировки шириной λ_0 вблизи металлических плоскостей и пространство, остающееся свободным от влияния доноров и сохраняющее свойства собственного полупроводника с плотностью носителей n_0^\pm .

Возвращаясь к пределу $\lambda_0/d \ll 1$, убедимся в существовании плоского TFD-кластера. Равновесные свойства отдельной пластины в полупроводнике определяются с использованием формализма контактных явлений на границе металл–полупроводник [1]. Отдельный 2D-металлический слой помещен в начало координат. Предполагая наличие электронного обмена между пластиной и полупроводником, для электронов получаем

$$-e\varphi(x) + T \ln(n^-(x)/n_0^-) = \text{const}, \quad (73)$$

$$0 < |x| < +\infty, \quad \varphi(x) = \varphi(-x),$$

$$n^-(x) = n^-(-x),$$

$$-e\varphi(0) + T \ln(n^-(0)/n_0^-) = -e\varphi(0) + \frac{\hbar^2}{2m} n_s^-, \quad x = 0. \quad (74)$$

Условие (73) обеспечивает равновесие в системе электронов в зонах «1» (рис. 14). Требование (74) является равновесным для 2D-электронов в металлической пластине, занимающей в задаче (73) плоскость $x = 0$. Согласно (73), оно симметрично по отношению к $n^-(0)/n_0^- \rightarrow n^+(0)/n_0^+$.

Дырки не участвуют в обмене с металлом, но реагируют на $\varphi(x) \neq 0$. Поэтому

$$+e\varphi(x) + T \ln(n^+(x)/n_0^+) = \text{const}, \quad 0 \leq |x| < +\infty. \quad (75)$$

В определениях (73), (75) $n^\pm(x)$ — объемные плотности дырок и электронов, n_0^-, n_0^+ — константы, нуждающиеся в определении (в задаче об одном доноре они окажутся одинаковыми), химпотенциал объемных электронов выбран в форме $\zeta(x) = T \ln(n^-(x)/n_0^-)$, химический потенциал электронов в 2D-металле имеет удобную для дальнейших сшивок форму $E_F^s = (\hbar^2/2m)n_s^-$, n_s^- — текущее значение плотности 2D-электронов, возникающее в металле при контакте с полупроводником, N_s^- — исходное количество 2D-электронов в металле до контакта с полупроводником: $N_s^- = N_s^+$.

Уравнение Пуассона с объемной плотностью зарядов, составленной из разности $[n^-(x) - n^+(x)]$, обращается в нуль на больших расстояниях от начала координат на интервале $-\infty < x < +\infty$, если $n_0^- = n_0^+$. Явный вид этих констант содержится в определениях (66).

Возникающие для $\varphi(x)$ с обеих сторон от плоскости $x = 0$ выражения

$$\varphi(x) = \varphi_0 \exp(\pm x/\lambda_0), \quad \varphi(+\infty) \rightarrow 0, \quad \varphi(-\infty) \rightarrow 0 \quad (76)$$

(λ_0 — из (62)) содержат константу φ_0 , явный вид которой определяется требованием

$$d\varphi(x)/dx|_{-0} - d\varphi(x)/dx|_{+0} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \Delta n_s^-, \quad (77)$$

$$\Delta n_s^- = (N_s^- - n_s^-),$$

так что

$$\varphi_0 = \frac{2\pi e}{\varepsilon} \lambda_0 \Delta n_s^-. \quad (78)$$

В комментариях к (76)–(78) отметим, что, простоты ради, решение (76) получено в предположении $e\varphi(x)/T < 1$. В принципе, одномерная задача допускает аналитическое решение без искусственного использования этой малости. Условие (77) принимает во внимание разрыв электрического поля за счет образования δ -функции для плотности Δn_s^- . В этом главная специфика одномерной модели TFD-кластера, дающая возможность корректной сшивки фермиевского ядра кластера с его дебаевской «шубой». В сферическом случае простая возможность согласования классической объемной и центральной (фермиевской) частей задачи отсутствует (необходимо решение Томаса–Ферми для фермиевской части кластера [4–8] и его аккуратная сшивка с дебаевским окружением; в этом смысле решение в виде потенциала Юкавы, определенного на всех расстояниях $0 \leq r < +\infty$, содержит изъяны и нуждается в уточнении).

Осталось определить n_s^- . С этой целью используем соотношение (74) и объемную плотность электронов в форме $n^-(x) = n_0^- \exp(e\varphi(x)/T)$. В результате

$$\frac{2\pi e^2}{\varepsilon} \lambda_0 \Delta n_s^- = \frac{\hbar^2}{2m} n_s^-, \quad (79)$$

или

$$n_s^- = \frac{N_s^-}{[1 + \varepsilon \hbar^2 / (4\pi m e^2 \lambda_0)]}. \quad (80)$$

Результаты (73)–(80) свидетельствуют о возможности существования одномерного статистически равновесного TFD-кластера в электрон-дырочном вакууме. Гипотезы (7), (64) с использованием имеющего уязвимые места сферически симметричного решения Юкавы наиболее обоснованы в одномерном случае. Очевидна необходимость квантового описания сердцевинки кластера. Четко просматривается и роль электрон-дырочного вакуума, обеспечивающего локализацию электростатических полей в окрестности заряженной плоскости (возможность записи решения для $\varphi(x)$ в форме (76)). По смыслу происходящего, величина n_s^- характеризует степень заряженности фермиевского ядра кластера. Ее значения должны быть меньше N_s^- , а изменения контролироваться квантовыми свойствами металла и характеристиками полупроводника, что и следует из (80).

5. Эффекты близости. Конечное расстояние между соседними плоскими донорами, т.е. конечность параметра $\lambda_0/d \ll 1$, сказывается, прежде всего, на граничных условиях для $\varphi(x)$. Вместо требования (76) обращения потенциала в нуль на бесконечности по отношению к данной металлической плоскости возникает условие его симметрии относительно плоскости $x = 0$, разделяющей соседние металлические плоскости:

$$d\varphi(x)/dx|_{x=0} = 0. \quad (81)$$

Начало координат в задаче (81) перенесено на плоскость $x = 0$ рис. 14.

В общей задаче о равновесии между металлом и полупроводником при отсутствии требования малости к отношению $e\varphi(x)/T < 1$ возможна чувствительность плотностей n_0^-, n_0^+ в определениях (74), (75) к параметру $\lambda_0/d \ll 1$. Не настаивая на общности выкладок, т.е. полагая предел $e\varphi(x)/T < 1$ качественно приемлемым, можно допустить независимость n_0^-, n_0^+ от $\lambda_0/d \ll 1$. Другими словами, как и выше в (68), $n_0^- = n_0^+$ с явным видом этих констант из (66). Как следствие, длина λ_0 сохраняет свой смысл (62), и основным индикатором эффекта близости оказывается электростатический потенциал в форме, удовлетворяющей требованию (81):

$$\varphi(x) = \varphi_0(\gamma) \operatorname{ch}(x/\lambda_0), \quad \gamma = d/\lambda_0. \quad (82)$$

Остальные выкладки по определению констант $\varphi_0(d)$ и $n_s^-(d)$ аналогичны рассуждениям (76)–(80).

В результате

$$d\varphi(x)/dx|_{-d} - d\varphi(x)/dx|_{+d} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} \Delta n_s^-, \quad (83)$$

$$\Delta n_s^- = (N_s^- - n_s^-),$$

так что

$$\varphi_0(\gamma) = \frac{2\pi e \lambda_0 \Delta n_s^-}{\varepsilon \operatorname{sh} \gamma}. \quad (84)$$

Естественно, с ростом параметра d/λ_0 величина $\varphi_0(\gamma)$ должна экспоненциально уменьшаться.

Определение $n_s^-(d)$ следует из

$$e\varphi(d) = \frac{\hbar^2}{2m} n_s^-, \quad \varphi(d) = \varphi_0(\gamma) \operatorname{ch} \gamma, \quad \gamma = d/\lambda_0, \quad (85)$$

откуда

$$n_s^- = \frac{N_s^-}{[1 + \varepsilon \hbar^2 / (4\pi m e^2 \lambda_0 \operatorname{cth} \gamma)]}. \quad (86)$$

В пределе $d/\lambda_0 \rightarrow \infty$ (86) переходит в (80).

С ростом отношения λ_0/d разница Δn_s^- должна уменьшаться. Согласно (84), (85),

$$\Delta n_s^- \approx \frac{\hbar^2}{2m} N_s^- / \left(\frac{2\pi e^2}{\varepsilon} \lambda_0 \operatorname{cth} \gamma \right). \quad (87)$$

При $\gamma \rightarrow 0$ значение $\operatorname{cth} \gamma \rightarrow \infty$ и, следовательно, $\Delta n_s^- \rightarrow 0$, что и хотелось продемонстрировать.

Формулы (81)–(87) определяют детали эффекта близости дебаевского происхождения в области $\lambda_0/d \leq 1$. Наиболее информативным среди других проявлений этого эффекта является поведение минимальной плотности электронов $n_{\min}(\gamma)$ в центральной части ячейки $-d \leq x \leq +d$

$$n_{\min}(\gamma) \approx n_0^{(-)} [1 + e\varphi_0(\gamma)/T + \dots], \quad (88)$$

$$\varphi_0(\gamma) = \frac{2\pi e \lambda_0 \Delta n_s^-}{\varepsilon \operatorname{sh} \gamma}, \quad \gamma = d/\lambda_0,$$

здесь $\varphi_0(\gamma)$ — из (84). Поведение $n_{\min}(\gamma)$ носит явно пороговый характер, возрастая от значения $n_{\min} \sim n_0^{(-)}$ в области $\gamma \gg 1$ до величины $n_{\min} \sim n_0^{(-)} e\varphi_0(\gamma)/T \gg n_0^{(-)}$ в условиях $\gamma \leq 1$.

6. Эффекты близости естественно сопрягаются со свойствами ВАХ сэндвича на рис. 14. Для наглядности удобно разбить общую задачу на две части. В одной из них речь идет о пределе $\gamma \gg 1$, в другой — $\gamma \leq 1$.

В пределе очень слабого легирования $\gamma \gg 1$ полное падение напряжения V_{1-2} участка («1» + «2») рис. 14 аддитивно, складываясь из двух частей:

$$V_{1-2} = V_1 + V_2 = \lambda_0 j / \sigma_1 + (d - \lambda_0) j / \sigma_2, \quad (89)$$

$$\sigma_1 = e \zeta n_0^e f(\lambda_0), \quad \sigma_2 = e \zeta n_0^e. \quad (90)$$

Здесь ζ — подвижность электронов, n_0^e — из (66). Для получения функции $f(\lambda_0)$ надо решить задачу о прохождении тока j через область «1» с возмущением потенциала $\varphi(x)$ (76), симметричного относительно плоскости $x = 0$. Опуская выкладки, аналогичные [36], имеем

$$f(\lambda_0) = \frac{1}{\lambda_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{e}{T}[\varphi(s)]\right] ds. \quad (91)$$

Согласно определениям (26), (89)–(91), в области $\gamma \gg 1$ основное падение транспортного напряжения приходится на промежутки «2» схемы рис. 14.

В области $\gamma \leq 1$ интервал «2» пропадает. Выражение для тока j упрощается:

$$j = j_0 [\exp(eV_1/T) - 1], \quad eV_1/T \ll 1, \quad (92)$$

$$j_0 = n_{\min}(\gamma) \zeta T \left[2 \int_0^d \exp\left[\frac{e}{T}[\varphi(d) - \varphi(d-s)]\right] ds \right]^{-1}. \quad (93)$$

Здесь V_1 — падение напряжения на одном из периодов цепочки (рис. 14), ζ — омическая подвижность электрона, $\varphi(x)$, $\gamma = d/\lambda_0$ — из (82).

Как и ожидалось, модельная ВАХ (89)–(92) чувствительна к параметру γ в основном благодаря свойствам минимальной плотности электронов $n_{\min}(\gamma)$ в центральной части сэндвича между соседними металлическими плоскостями. В области $\gamma \sim 1$ величина $n_{\min}(\gamma)$ (88) начинает резко возрастать на фоне $n_0^{(-)}$, демонстрируя одномерный эффект перколяции, коррелирующий с предсказаниями рис. 14.

6. Заключение

Статистическая теория атома и теория легированных полупроводников интересуются, по существу, одной и той же проблемой — свойствами сложного, многоэлектронного комплекса, находящегося в равновесии с окружающей средой (электрон-позитронным либо электрон-дырочным вакуумом). Удивительно, но до настоящего времени две эти, хорошо развитые области физики конденсированного состояния практически не имеют точек соприкосновения. Существующий TF-формализм [7,8] не желает иметь дела с конечными температурами. Идеальная статистика легированных полупроводников [1,3] игнорирует сложную электронную структуру типичных донорных (для определенности) примесей. В настоящем обзоре показано, что при обсуждении явления диссоциации отмеченные искусственные ограничения снимаются без труда с большой пользой для обоих направлений.

TF-формализм допускает естественное обобщение на случай конечных температур. Явление диссоциации проявляется в нем ярким эффектом близости в среде Z -заряженных кластеров. Находят свои равновесные приложения понятие «потенциал ионизации» и состояние «отрицательный ион», детально исследованные в TF-теории как неравновесные. Первое из них входит составной частью в определение свойств TFD-кластеров. «Отрицательные ионы» могут служить прообразом акцепторов в p -легированных полупровод-

никах. Детальнее эта выходящая за рамки обзора тема используется ниже аргументом в пользу многозарядности реальной статистики легирования обоих типов.

Говоря о пользе TF-результатов для понимания происходящего в полупроводимости, начнем от противоположного. Допустим, предложенное выше обозрение эффектов многозарядности в n -легированных средах не дало ничего качественно нового, отсутствующего в идеальной статистике с использованием эффективной модели Бора (в действительности это не так). Что в этом случае стоит за понятием модель Бора в задаче об идеальном p -легировании? Теория мелких акцепторов выглядит очень продвинутой, давая возможность проследить за многими деталями угловой структуры волновой функции p -центра [3]. Но радиальная часть задачи остается умозрительной, не давая ответа на вопрос, каким образом внедренный нейтральный центр готов удерживать лишний электрон и при чем здесь вообще модель Бора с кулоновским взаимодействием между заряженным центром и электроном? Другое дело — TF-формализм. Здесь на роль акцепторов имеются естественные претенденты. Ими могут быть «отрицательные ионы» — специальная группа многозарядных кластеров, способных удерживать лишний электрон при нулевой температуре за счет поляризационного взаимодействия электрона с нейтральным кластером [7,37]. Исходное определение «отрицательного иона» в TF-теории неравновесно (нет источника лишних электронов). В задаче с p -легированием такой источник появляется, если энергетический уровень «отрицательного иона» находится ниже потолка валентной зоны собственного полупроводника.

Резюмируя, можно сказать, что многозарядность легирующей примеси является существенным параметром, влияющим количественно (а иногда и качественно) на многие свойства n -, p -легированных сред. В некоторых предельных случаях (до конца еще не очерченных) поведение легированных сред выглядит идеальным, одночастичным (во всяком случае с точки зрения процессов диссоциации). Но в целом уже имеющаяся экспериментальная информация не оставляет сомнений в необходимости учета фактора многозарядности для согласованного понимания свойств n -, p -легированных сред.

Авторы благодарны С. Назину за многочисленные содержательные дискуссии. С его участием выполнены основные численные расчеты, использованные при изложении.

Приложение 1. Газовый закон действующих масс

Рассмотрим в рамках закона действующих масс распад вида $A_2 = 2A_1$, индексы «1» относятся к атомарной, «2» — к молекулярной частям задачи; для определенности, молекула и осколки не имеют спина

и орбитального момента; заряды на этом уровне описания несущественны.

Закон действующих масс [3,9]

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0$$

для реакции вида $A_2 = 2A_1$ и «газовой идеальности» в поведении участников имеет вид

$$\mu_2^{\text{id}} + 2\mu_1^{\text{id}} = 0, \quad (\text{П1.1})$$

$$\mu_i^{\text{id}} = T \ln P_i + \chi_i(T), \quad \chi_i(T) = \varepsilon_i - c_{pi} T \ln T - T \zeta_i, \quad (\text{П1.2})$$

или (P_i — давление в i -й компоненте раствора, T — температура в энергетических единицах, константы ε_i , c_{pi} , ζ_i будут определены ниже)

$$\frac{P_2}{P_1^2} = K_{2 \rightarrow 1}(T), \quad K_{2 \rightarrow 1}(T) = \exp[(2\chi_1 - \chi_2)/T]. \quad (\text{П1.3})$$

Вводя степень диссоциации числа диссоциированных молекул к полному числу молекул N_0 (которое было бы в недиссоциированном газе)

$$\alpha = N_1/2N_0, \quad N_0 = N_2 + N_1/2 \quad (\text{П1.4})$$

с учетом

$$P_1 = Pc_1, \quad P_2 = Pc_2, \quad c_i = N_i/N_0, \quad P = CT,$$

имеем

$$\frac{P_2}{P_1^2} = \frac{N_2 N_0^2}{P N_0 N_1^2} = \frac{(N_0 - N_1/2) N_0}{P N_1^2} = \frac{1 - \alpha}{4\alpha^2 P} = K_{2 \rightarrow 1}(T). \quad (\text{П1.5})$$

Нетрудно видеть, что соотношение (П1.5) воспроизводит формулу (1) основного текста с определением структуры константы ионизации $K^{-1} \rightarrow K_{2 \rightarrow 1}(T)$ (которая оказывается совсем не константой), т.е. содержит всю информацию, следующую из закона Освальда. Дальнейшие сведения о физике интересующих нас распадов следуют из расшифровки смысла правой части (П1.2), (П1.3), т.е. информации о реальных констант ε_i , c_{pi} , ζ_i . Определяющим для разных сценариев диссоциации оказывается знак разности ($2\varepsilon_1 - \varepsilon_2$). Согласно (П1.3) и по смыслу общих определений химпотенциалов μ_i^{id} (П1.2) энергии, ε_i в нашей задаче характеризуют значения E_{loc} и E_{solv}

$$\Delta E = 2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 \rightarrow 2E_{\text{solv}} - E_{\text{loc}} \quad (\text{П1.6})$$

в комбинации, определяющей показатель экспоненты $K_{2 \rightarrow 1}(T)$. Две другие константы — c_{pi} (теплоемкость), ζ_i (химическая постоянная), — содержащие персональную информацию о свойствах компонент распада,

устроены так, что в конечном выражении для $K_{2 \rightarrow 1}(T)$ формируют структуру предэкспоненты. В результате $K_{2 \rightarrow 1}(T)$ из (П1.5) принимает вид

$$K_{2 \rightarrow 1}(T) = \frac{8\pi^{3/2} I}{\omega m_A^{3/2} T^{1/2}} \exp(\Delta E/T). \quad (\text{П1.7})$$

Здесь I — вращательный момент молекулы, ω — характерная частота колебаний атомов в связанном молекулярном состоянии, m_A — масса атомов в свободном состоянии, ΔE — комбинация энергий из (П1.6), T — температура в энергетических единицах.

Приложение 2. Классическая экранировка отдельного заряда

Формула Больцмана

$$n_a(r) = n_{a0} \exp[-z_a e \phi(r)/T] \approx n_{a0} - z_a e n_{a0} \phi(r)/T. \quad (\text{П2.1})$$

Уравнение Пуассона

$$\Delta \phi = -4\pi e \sum_a z_a n_a(r). \quad (\text{П2.2})$$

Используя разложение (П2.1) и условие нейтральности

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0, \quad (\text{П2.3})$$

получаем

$$\Delta \phi - \kappa^2 \phi = 0, \quad \kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_a z_a^2 n_a. \quad (\text{П2.4})$$

Решение линеаризованного уравнения (П2.4) имеет вид потенциала Юкавы

$$\phi(r) = e z_a \frac{\exp(-\kappa r)}{r}. \quad (\text{П2.5})$$

Разложение (П2.5) до члена, не зависящего от r ,

$$\phi(r) = e z_a \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \approx \frac{e z_a}{r} - e z_a \kappa + \dots \quad (\text{П2.6})$$

дает основание говорить о корреляционной энергии

$$E_{\text{сог}} = -e z_a \kappa \quad (\text{П2.7})$$

в классической плазме.

1. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников, *Физика полупроводников*, Наука, Москва (1977).
2. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Москва, Наука (1995).
3. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Москва, Наука (1979).
4. L. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1926).
5. E. Fermi, *Rend. Lincei* **6**, 602 (1927); *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).

6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1963).
7. П. Гомбаш, *Статистическая теория атома и ее применения*, ИЛ, Москва (1951).
8. *Теория неоднородного электронного газа*, С. Лундквист, Н. Марч (ред.), Мир, Москва (1987).
9. R.A. Robinson and R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London (1959).
10. A. Sommerfeld, *Rend. Lincei* **15**, 788 (1932).
11. I. Chikina and V. Shikin, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 594 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 465 (2015)].
12. J.C. Slater and H.M. Kruter, *Phys. Rev.* **47**, 559 (1935).
13. P. Gombas, *Z. Phys.* **94**, 473 (1935); **95**, 687 (1935); **99**, 729 (1936); **100**, 599 (1936); **104**, 81 (1936); **107**, 592 (1937); **108**, 509 (1938).
14. W. Heitler and F. London, *Z. Phys.* **44**, 455 (1927).
15. H. Jensen, *Z. Phys.* **77**, 722 (1932); **101**, 141 (1936).
16. E. Cornell, W. Ketterle, and C. Weiman, *Nobel Prize 2001*.
17. R. Marshak and H. Bete, *Astrophys. J.* **91**, 239 (1940).
18. H. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948).
19. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Физматгиз, Москва (1959).
20. T. Ando, A. Fauler, and F. Stern, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 437 (1982).
21. J. Frenkel, *Z. Phys.* **51**, 232 (1928).
22. N. Lang, *Solid State Commun.* **7**, 1047 (1969); N. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1**, 4555 (1970).
23. В.И. Фистуль, Н.З. Шварц, *УФН* **77**, 109 (1962).
24. П.Д. Григорьев, *Особенности магнитосопротивления в слоистых квазидвумерных проводниках*, Докторская диссертация, Черноголовка (2015).
25. З. Флюгге, *Задачи по квантовой механике*, Том 1, Мир, Москва (1974).
26. V. Shikin, S. Nazin, D. Heitmann, and T. Demel, *Phys. Rev. B* **43**, 11903 (1991).
27. В.Б. Шикин, *ЖЭТФ* **101**, 1599 (1992) [*JETP* **74**, 852 (1992)].
28. В.Б. Шикин, Т. Демель, Д.Т. Хайтман, *ЖЭТФ* **96**, 1406 (1989) [*JETP* **69**, 797 (1989)].
29. В.Б. Шикин, С. Назин, *ЖЭТФ* **140**, 350 (2011) [*JETP* **113**, 306 (2011)]; S. Nazin and V. Shikin, *Phys. Rev. B* **84**, 153301 (2011).
30. P. Debye and E. Huckel, *Phys. Z.* **24**, 305 (1923).
31. L. Onsager, *Phys. Z.* **28**, 277 (1927).
32. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
33. D. Chattopadhyay and H.J. Queissar, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 745 (1981).
34. В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон, *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках*, Наука, Москва (1984).
35. Е.В. Вакер, *Phys. Rev.* **36**, 630 (1930).
36. А.И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*, Физматгиз, Москва (1978).
37. Б.М. Смирнов, *Отрицательные ионы атомов*, *ТВТ* **3**, 775 (1965).

Proximity phenomena in cold gas of multicharged atoms (Review Article)

I. Chikina and V. Shikin

The possible proximity effects in the cold multicharged gas atoms are considered. The rarefied gas density n_d of heavy atoms ($Z \gg 1$) at low temperatures in the framework of well-known Thomas–Fermi (TF) approximation giving an opportunity to study the statistical properties of a single atom is studied. To preserve the advantages of the TF formalism, successfully used in a spherically symmetric problems, the external boundary conditions (taking into account the finiteness of the density of the donors $n_d \neq 0$) are also symmetrized and are written in the standard manner. We are using the spherical Wigner–Seitz cell model, preserving the full charge inside the cell.

This model shows that at zero temperature in a rarefied gas of such atoms there is an effective long-range interaction $E_{\text{proxi}}(n_d)$. The sign E_{proxi} depends on the properties of the outer shell of a single atom. The long-range degree of E_{proxi} interaction properties is estimated by comparison with the known London dispersion forces of attraction $E_{\text{Lond}}(n_d) < 0$, considered as a long-range. For the noble gases argon, krypton, xenon $E_{\text{proxi}} > 0$, for alkali and alkaline earth atoms $E_{\text{proxi}} < 0$.

At finite temperatures TF statistics reveals abnormally large proximity effect, reflecting the evaporation of electrons localized by Coulomb centers to the continuous spectrum (so-called electron thermal dissociation). This phenomenon is self-consistently described by theory TF theory via the dependence E_{proxi} on temperature.

The value of E_{proxi} corresponds to the correlation energy in a gas of interacting particles. A comparison of the TF formalism results with well-known statements of the correlation theory of classical plasma is provided. Some possibilities to verify this formalism experimentally are also discussed. The metal–vacuum boundary in a Casimir cell (small vacuum gap between semi-infinite conductive media of a different nature) is one of examples. In this equilibrium system electrons may extend beyond the ion background to the $2l$ area with a probability depending on electron cloud interactions E_{proxi} inside the conductive plates of a Casimir cell.

In semiconductors the role of Casimir cell play different types of multilayer heterostructures (quantum wells). The thermal component of proximity effects in these devices provides insight of /represents? the main properties of the dissociation process in doped semiconductors. In particular, the positivity of $E_{\text{proxi}} > 0$ means that the TF donors of finite density ($n_d \neq 0$)

forme in semiconductor some degenerate semiconducting state: there is a finite density of free carriers at zero temperature. This density increases, according to a power law with temperature increase.

PACS: **71.10.-w** Theories and models of many-electron systems;

73.21.-b Electron states and collective excitations in multilayers, quantum wells, mesoscopic, and nanoscale systems.

Keywords: multicharged atom, Thomas–Fermi statistical approximation, Wigner–Zeitzi cell, multilayered Kasimir structure, Fridel’ oscillations, quantum well, Bohr’ radius, screening, Debye’ radius.