



УДК 532

© 2008

Академік НАН України Л. А. Булавін, М. М. Маломуж

Властивості квадрупольної фази двовимірного кулонівського газу

Peculiarities of the internal thermal excitations of quadrupole clusters in a two-dimensional Coulombic gas are investigated. It is shown that, among five modes of excitations, three modes are soft, and two ones have hard character. One of the soft modes is harmonic, and two ones are determined by quadratic forces. The partial case of harmonic oscillations — the so-called contact ones — is studied in detail. It is established that the characteristic temperature for the disintegration of quadrupole clusters is practically coincided with the Kosterlitz-Thouless temperature.

Властивості двовимірного кулонівського газу вже протягом останніх двох десятиріч є об'єктом теоретичних досліджень [1–7] і молекулярно-динамічних симуляцій [8, 9]. Найбільш значний прогрес було досягнуто у дослідженні системи твердих дисків, які порівно заряджені позитивно та негативно. Встановлено, що крім переходу діелектрик — провідник в такій системі відбувається також фазовий перехід пара — рідина. Разом з тим розрахунок деталей фазової діаграми гальмується використанням в [1–7] не зовсім адекватного нульового наближення, а саме, наближення ідеальної плазми.

Молекулярно-динамічні експерименти виявили важливу особливість поведінки системи: в області розташування кривих співіснування рідина — пара і переходу діелектрик — провідник більшість іонів і катіонів об'єднані в квадрупольні кластери. Крім таких кластерів зустрічаються дипольні пари, а також гексагональні кластери.

Процеси кластеризації у двовимірному кулонівському газі були об'єктом ретельного дослідження в роботах [10–12]. Використовуючи методи хімічної кінетики, автори [13, 14] побудували сімейство ізоконцентраційних кривих, які задають розподіл дипольних пар та квадрупольних кластерів у площині (n_*, t) , де $n_* = n_+ \sigma^2 = n_- \sigma^2$ — безрозмірна густина дисків, а $t = T/T_*$ — безрозмірна температура (тут σ — діаметр аніону або катіону; $T_* = q^2$ — температура розвалу дипольних пар; q — заряд іонів). Разом з тим в певному сенсі ці дослідження неповні. Квадрупольні кластери не є абсолютно жорсткими. Вони мають внутрішні ступені свободи, які збуджуються внаслідок зіткнень між частинками. Це повинно супроводжуватися певною зміною ізоконцентраційних кривих і лінії співіснування пара — рідина, а також специфічним внеском у теплоємність системи.



Рис. 1. Рівноважна (а) і гранична контактна (б) конфігурації квадрупольного кластера (світлі диски — катіони; темні — аніони)

Метою даної роботи є дослідження теплових збуджень квадрупольних кластерів та аналіз значення граничної температури їх стійкості.

Енергія збудження квадрупольних кластерів. Рівноважну конфігурацію квадрупольного кластера наведено на рис. 1, а.

Електростатична енергія квадрупольного кластера

$$U_Q = - \sum_{i>j=1}^4 q_i q_j \ln \frac{r_{ij}}{\sigma},$$

де $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}$ набуває значення в його основному стані:

$$U_Q^{(0)} = -q^2 \left(\ln \frac{r_{13}^{(0)}}{\sigma} + \ln \frac{r_{24}^{(0)}}{\sigma} \right) = -\ln 2q^2 \approx -0,693q^2. \quad (1)$$

Внаслідок теплових збуджень кластерів і електростатичної взаємодії між ними відбувається відхилення від $U_Q^{(0)}$. Нехай відповідні координати іонів такі:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{\sigma}{\sqrt{2}} + \delta x_1, & y_1 &= \delta y_1, & x_2 &= \delta x_2, & y_2 &= -\frac{\sigma}{\sqrt{2}} + \delta y_2; \\ x_3 &= -\frac{\sigma}{\sqrt{2}} + \delta x_3, & y_3 &= \delta y_3, & x_4 &= \delta x_4, & y_4 &= \frac{\sigma}{\sqrt{2}} + \delta y_4. \end{aligned} \quad (2)$$

Вважатимемо диски жорсткими, тоді прирости координат катіонів і аніонів повинні задовольняти нерівності

$$(x_i^{(0)} + \delta x_i - x_j^{(0)} - \delta x_j)^2 + (y_i^{(0)} + \delta y_i - y_j^{(0)} - \delta y_j)^2 \geq (r_{ij}^{(0)})^2. \quad (3)$$

При побудові приросту енергії кластера ($\delta \tilde{U} = \delta U/q^2$), що відбувається внаслідок малих відхилень частинок від їх рівноважних положень, додатково слід враховувати незмінність положення центра мас кластера. Тоді варіації координат повинні задовольняти рівняння

$$\delta \vec{r}_1 + \delta \vec{r}_2 + \delta \vec{r}_3 + \delta \vec{r}_4 = 0. \quad (4)$$

В загальному випадку, варіації координат частинок, які не змінюють положення центра мас, можна розглядати як комбінацію найпростіших варіацій вигляду:

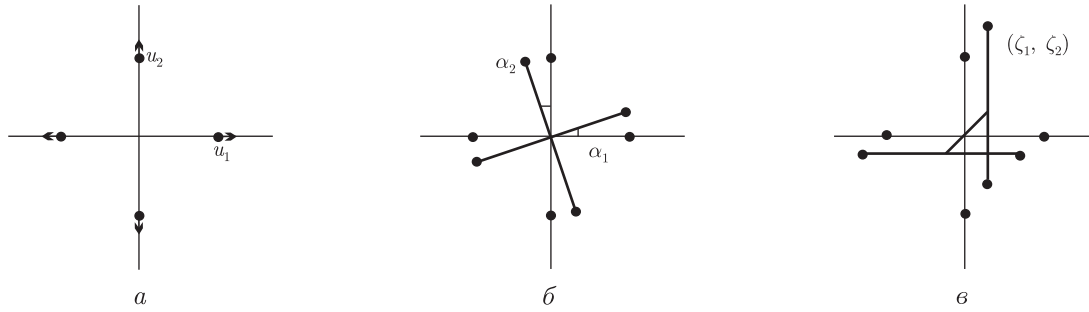


Рис. 2. Найпростіші незалежні варіації координат, які залишають незмінним положення центра мас квадрупольного кластера: *a* відповідає варіаціям 1 і 2, *б* – варіаціям 3 і 4, *в* – варіації типу 5

- 1) $\delta x_1 = -\delta x_3 = u_1$, $u_1 > 0$, а всі інші варіації дорівнюють нулю;
- 2) $\delta y_4 = -\delta y_2 = u_2$, а всі інші варіації дорівнюють нулю. Допустимими значеннями u_2 є тільки ті, що відповідають умові непроникливості дисків

$$-\frac{\sigma}{\sqrt{2}} \left| \sqrt{1 - 2^{3/2} u_1' - 2(u_2')^2} - 1 \right| \leq u_2.$$

Варіації цих перших двох типів відповідають зміні відстаней між катіонами і аніонами за умови, що напрямки ліній, які зв'язують катіони і аніони, залишаються фіксованими. Дві наступні умови відповідають малим поворотам цих ліній навколо початку координат (центра мас) за умови, що положення катіонів і аніонів на них залишається незмінним:

- 3) $\delta y_1 = -\delta y_3 = \alpha_1 \frac{\sigma}{\sqrt{2}} + o(\alpha_1^2)$, $\delta x_1 = -\delta x_3 = o(\alpha_1^2)$, а всі інші варіації дорівнюють нулю;
- 4) $\delta x_2 = -\delta x_4 = \alpha_2 \frac{\sigma}{\sqrt{2}} + o(\alpha_2^2)$, $\delta y_4 = -\delta y_2 = o(\alpha_2^2)$, а всі інші варіації дорівнюють нулю.

Як бачимо, самі по собі варіації 3 і 4 входять у протиріччя з умовою непроникливості (5).

Зауважимо, що випадок, коли $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, відповідає повороту квадрупольного кластера як цілого на кут α . Зрозуміло, що енергія кластера при цьому залишається незмінною. Тому в подальшому ми будемо покладати $\alpha_2 = 0$ і $\alpha_1 = \alpha$.

Ще один тип незалежних елементарних варіацій відповідає зсувам центрів мас пар аніонів і катіонів так, аби центр мас кластера залишався незмінним:

- 5) $\delta x_4 = \delta x_2 = \zeta_1$, $\delta y_4 = \delta y_2 = \zeta_2$, $\delta x_1 = \delta x_3 = -\zeta_1$, $\delta y_1 = \delta y_3 = -\zeta_2$. Ці варіації самі по собі також не задовольняють умову (5).

Як бачимо, серед незалежних варіацій координат дисків умову (4) задовольняють тільки варіації типу 1 і 2: $u_1 \geq 0$, $u_2 \geq 0$. Їм відповідають такі лінійні внески в енергію збудження квадрупольного кластера:

$$\delta \tilde{U}_e(1) = \frac{\sqrt{2}}{\sigma} u_1 + \dots; \quad \delta \tilde{U}_e(2) = \frac{\sqrt{2}}{\sigma} u_2 + \dots.$$

Довільні варіації координат дисків є лінійними комбінаціями елементарних варіацій:

$$\begin{aligned} \delta x_1 &= u_1 - \zeta_1, & \delta x_2 &= \zeta_1, & \delta x_3 &= -u_1 - \zeta_1, & \delta x_4 &= \zeta_1; \\ \delta y_1 &= \alpha \frac{\sigma}{\sqrt{2}} - \zeta_2, & \delta y_2 &= -u_2 + \zeta_2, & \delta y_3 &= -\alpha \frac{\sigma}{\sqrt{2}} - \zeta_2, & \delta y_4 &= u_2 + \zeta_2. \end{aligned} \quad (5)$$

Відстані між найближчими дисками будуть задовольняти рівняння (4) за умови виконання нерівностей

$$\begin{aligned} u_1 + u_2 - 2(\zeta_1 + \zeta_2) + \frac{\sigma}{\sqrt{2}}\alpha &\geq 0, & u_1 + u_2 + 2(\zeta_1 + \zeta_2) + \frac{\sigma}{\sqrt{2}}\alpha &\geq 0, \\ u_1 + u_2 - 2(\zeta_1 - \zeta_2) - \frac{\sigma}{\sqrt{2}}\alpha &\geq 0, & u_1 + u_2 + 2(\zeta_1 - \zeta_2) - \frac{\sigma}{\sqrt{2}}\alpha &\geq 0 \end{aligned} \quad (6)$$

відповідно для 1 – 2; 3 – 4; 1 – 4; 2 – 3 дисків.

Приріст енергії кластера включає лінійні і квадратичні за варіаціями координат внески. Перші з них мають вигляд:

$$\delta\tilde{U}_e = \frac{\sqrt{2}}{\sigma}(u_1 + u_2) + \dots \quad (7)$$

і виникають внаслідок того, що електростатична енергія кластера в його рівноважному стані не є мінімальною. Лінійний внесок обертається до нуля тільки за умови

$$u_1 + u_2 = 0, \quad (8)$$

яку разом з (6) можна задовольнити, якщо елементарні варіації кутів обмежуються нерівностями

$$\alpha \geq 0 \quad \text{і} \quad -\alpha \geq 0.$$

Це можна зробити тільки при $\alpha = 0$, тобто при відсутності кутових деформацій. Так само, рівняння (8) і нерівності (6) задовольняються при умові, що $\zeta_1 = \zeta_2 = 0$.

Таким чином, лінійні внески до енергії збудження обертаються до нуля тільки у випадку хрестоподібних коливань квадрупольного кластера, коли подовженню відстані між катіонами відповідає точно таке ж скорочення відстані між аніонами. Зауважимо, що теплові коливання кластерів збуджуються внаслідок зіткнень між ними. В загальному випадку зіткнення кластерів відбуваються при їх довільних взаємних орієнтаціях, тому разом з хрестоподібними коливаннями збуджуються й усі інші типи коливань кластера.

Підставимо (5) у вираз для електростатичної енергії кластера в квадратичному за елементарними варіаціями наближенні для енергії збудження і отримаємо

$$\delta\tilde{U}_e = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}(z_1 + z_2) + \frac{1}{4\sigma^2}[6r^2 - z_1^2 - z_2^2] + \dots, \quad (9)$$

де

$$z_1 = u + s \quad \text{і} \quad z_2 = u - s$$

і

$$u = u_1 + u_2, \quad r = u_1 - u_2, \quad s = \frac{\sigma}{\sqrt{2}}\alpha.$$

Тоді нерівності (6) набувають вигляду

$$z_1 \geq 0 \quad \text{і} \quad z_2 \geq 0,$$

і з них, вочевидь, випливає, що $\delta\tilde{U}_e$, як і повинно бути, є позитивно означеною функцією.

Відзначимо, що незалежність $\delta\tilde{U}_e$ від змінних ζ_1 і ζ_2 в квадратичному наближенні є дещо несподіваною. Разом з тим в більш високих наближеннях, починаючи з кубічного, залежність $\delta\tilde{U}_e$ від ζ_1 і ζ_2 відновлюється. Коливання, які описуються координатою r , залишають конфігурацію кластера хрестоподібною. Величину r/σ можна розглядати як міру деформації вихідної конфігурації кластера, яка є хрестоподібною і симетричною відносно обох напрямків. Узагальнені координати z_1 і z_2 описують відхилення від хрестоподібних конфігурацій.

Кінетична енергія кластера визначається внесками від усіх степенів свободи

$$T = \frac{1}{8}m(3\dot{z}_1^2 - 2\dot{z}_1\dot{z}_2 + 3\dot{z}_2^2) + \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + 2m(\dot{\zeta}_1^2 + \dot{\zeta}_2^2). \quad (10)$$

Зі структури гамільтоніану системи $H = T + \delta U_e$ випливає, що внаслідок зіткнень між кластерами збуджуються, перш за все, одне гармонічне коливання хрестоподібного типу (r) та два квазівільних відносних зсуви пар катіонів і аніонів, які описуються координатами ζ_1 і ζ_2 . Часова залежність таких зсувів є близькою до періодичної, хоча і не є гармонічною.

Контактні коливання квадрупольного кластера. Серед нерівноважних конфігурацій, які відповідають умовам (3) і (4), найпростішою є та, коли кожний диск певного знаку контактує з двома сусідніми дисками протилежного знаку. Утворюються ромбоподібні конфігурації, які є найбільш наближеними до квадрату у вихідній конфігурації кластера. Іншими словами, лінії, що з'єднують центри дисків, утворюють хрестоподібну конфігурацію, властивості якої повністю визначаються тільки одним параметром u

$$\begin{aligned} x_1 = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} + u, \quad y_1 = 0; \quad x_2 = 0, \quad y_2 = -\frac{\sigma}{\sqrt{2}}\sqrt{1 - 2^{3/2}u' - 2u'^2}; \\ x_3 = -\frac{\sigma}{\sqrt{2}} - u, \quad y_3 = 0; \quad x_4 = 0, \quad y_4 = \frac{\sigma}{\sqrt{2}}\sqrt{1 - 2^{3/2}u' - 2u'^2}, \end{aligned} \quad (11)$$

де $u' = u/\sigma$. З (11) випливає, що варіації координат, які відповідають малим контактним коливанням, задаються виразами

$$\delta x_1 = -\delta x_3 = u, \quad \delta y_2 = -\delta y_4 = u + \frac{\sqrt{2}}{\sigma}u^2 + \dots, \quad \delta x_2 = \delta x_4 = \delta y_1 = \delta y_3 = 0.$$

Їм відповідає приріст електростатичної енергії квадрупольного кластера

$$\delta\tilde{U}_e = 4\frac{u^2}{\sigma^2}, \quad \tilde{U} = \frac{U}{q^2}. \quad (12)$$

Цей тип коливань квадрупольного кластера є близьким до несиметричних хрестоподібних коливань, коли $z_1 + z_2 = u_1 + u_2 = 0$, але, разом з тим, не збігається з ними. В останньому випадку $u_1 = u$, $u_2 = -u - (\sqrt{2}/\sigma)u^2$, так що $u_1 + u_2 = -(\sqrt{2}/\sigma)u^2$.

Повна енергія δE малих контактних коливань кластера має вигляд

$$\delta E = \frac{1}{2}M\dot{u}^2 + \frac{1}{2}ku^2, \quad (13)$$

де $M = 4m$ і $k = 8T_*/\sigma^2$ ($m = m_+ = m_-$ — маса іонів). Цим значенням ефективної маси та константи пружності відповідають частота коливань $\omega_0 = \sqrt{2T_*/m}$ і енергія збудження $E_1 = \hbar\omega_0$ найнижчого коливального стану. Контактні коливальні збудження можна описувати у квазікласичному наближенні, якщо $T > T_v$, де

$$T_v = \hbar\omega_0 \sim \sqrt{T_0T_*}. \quad (14)$$

Тут $T_0 = h^2/m\sigma^2$ — температура квантового виродження системи дисків (нагадуємо, що ми покладемо $k_B = 1$).

Із зростанням температури контактні коливання стають ангармонічними і їх слід описувати більш точним, порівняно з (11), виразом для енергії збудження кластера.

Відзначимо, що контактні коливання квадрупольного кластера не порушують хрестоподібну симетрію у розташуванні зарядів і тому не призводять до виникнення у нього дипольного моменту.

Характерна температура розвалу квадрупольного кластера. Збудження м'яких мод коливань кластерів супроводжується накопиченням внутрішньої енергії, яка дорівнює

$$E_v = 2T_*t.$$

Прийmemo, що гармонічним коливанням кластера відповідає енергія T_*t , а на кожний ступінь свободи хрестоподібних збуджень припадає по $(1/2)T_*t$, оскільки в квадратичному наближенні енергія збудження кластера визначається тільки його кінетичною складовою (див. (9) і (10)). При кожному зіткненні в припущенні, що такі зіткнення є непружними, кластер в середньому отримує або віддає частку енергії $(1/2)T_*t$ від поступальних ступенів вільності і $(1/4)T_*t$ — від обертальних. В обох випадках береться тільки половина відповідної енергії з урахуванням геометричних чинників зіткнення. Максимальне значення внутрішньої енергії, яке може акумулюватися м'якими модами, досягає $E_m = (11/4)T_*t$, а кластер буде залишатись цілим до тих пір, доки

$$E_m \leq U_Q^{(0)} \quad \text{або} \quad t \leq t_d = \frac{4}{11} \ln 2. \quad (15)$$

Як бачимо, наближенне значення $t_d \approx 0,252$ (див. (15)) майже не відрізняється від температури фазового переходу Костерліца–Таулеса $t_{KT} = 0,25$ [1].

Таким чином, врахування збуджень внутрішніх степенів свободи квадрупольного кластера є також дуже важливим для побудови послідовної теорії кластеризації у двовимірному кулонівському газі [12].

1. *Kosterlitz J. M., Thouless D. J.* Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems // *J. Phys. C.* – 1973. – **6**. – P. 1181–1203.
2. *Levine Y., Li X., Fisher M. E.* Coulombic Criticality in General Dimensions // *PRL.* – 1994. – **73**. – P. 2716–2719.
3. *Levine Y., Fisher M. E.* Criticality in the hard-sphere ionic liquids // *Physica.* – 1996. – **225**. – P. 164–220.
4. *Villain J.* Theory of one- and two-dimensional magnets with an easy magnetization plane. II. The planar, classical, two-dimensional magnet // *J. Phys. (Paris).* – 1975. – **36**. – P. 581–589.
5. *Young A. P.* Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions // *Phys. Rev. B.* – 1979. – **19**. – P. 1855–1866.
6. *Minnhagen P.* The two-dimensional Coulomb gas, vortex unbinding, and superfluid-superconducting films // *Rev. Modern Phys.* – 1987. – **50**. – P. 1001–1066.
7. *Изюмов Ю. А., Скрыбин Ю. Н.* Статистическая механика магнито-упорядоченных систем. – Москва: Наука, 1987. – 264 с.
8. *Orkoulas G., Panagiotopoulos A. Z.* Phase diagram of the two-dimensional Coulomb gas: A thermodynamic scaling Monte Carlo study // *J. Chem. Phys.* – 1996. – **104**. – P. 7205–7209.
9. *Gaillol J. M., Levesque D.* Low-density phase diagram of the two-dimensional Coulomb gas // *Phys. Rev. B.* – 1986. – **33**. – P. 499–509.
10. *Malomuzh M. N.* Statistical theory of the equation of state for 2D Coulombic gas near its critical point // *J. Mol. Liq.* – 2006. – **127**. – P. 40–43.

11. Malomuzh M.N. Phase diagram of two-dimensional Coulombic gas // Ukr. J. Phys. – 2007. – **52**. – P. 1108–1115.
12. Маломуж М.М. Кластерна структура та її прояв в особливостях фазової діаграми двовимірного кулонівського газу // Вісник Київ. ун-ту. Сер. фіз.-мат. науки. – 2008. – № 1.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. – Москва: Наука, 1976. – 584 с.
14. Guillot B., Guissani Yv. Towards a theory of coexistence and criticality in real molten salts // Mol. Phys. – 1996. – **87**. – P. 37–86.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 19.03.2008

УДК 548.4:548.0:539.3.8

© 2008

Член-кореспондент НАН України **В. А. Макара, Л. П. Стебленко,
А. О. Подолян, А. М. Курилюк, Ю. Л. Кобзар, С. М. Науменко**

Фотопровідність кремнію в умовах магнітного впливу

It is shown that the action of magnetic fields (MF) of different nature (constant and variable MF and a microwave superhigh-frequency field) changes the relaxation kinetics of photoconductivity (PC) in silicon crystals. For an explanation of the obtained results, the mechanism, according to which differences in the relaxation times of PC are related to structural changes in the surface layer of Si that are stimulated by the magnetic influence, is offered.

Існує немало наукових робіт, в яких досліджується роль дефектів, зокрема, різноманітних домішок, існуючих в напівпровідниках, в процесах генерації і рекомбінації вільних електронів і дірок [1–7]. З іншого боку, відомо, що на рекомбінаційні характеристики і, відповідно, на характеристики фотопровідності (ФП) напівпровідників істотно впливає не лише наявність електричноактивних дефектів, але й стан поверхні, з якою пов'язана інтенсивна рекомбінація надлишкових носіїв заряду [5, 6, 8, 9]. Незважаючи на великий обсяг результатів, одержаних при вивченні фотоелектричних явищ у напівпровідниках, є ряд невирішених питань в даній області досліджень. Так, немає інформації щодо зв'язку між дією полів зовнішнього впливу на кристали напівпровідників і зміною в цих умовах електричної активності центрів, які пов'язані з домішками.

У дослідженнях, виконаних нами останнім часом [10], були виявлені зміни рельєфу поверхні та зміни домішкового стану приповерхневих шарів кристалів кремнію, викликані дією слабкого магнітного поля. З нашої точки зору цікаво було прослідкувати зв'язок між структурними змінами в приповерхневому шарі кремнію після його магнітної обробки та зміною характеристик фотопровідності. Дослідження вказаного зв'язку і з'ясування його фізичної природи і є метою даної роботи. Окрім поодиноких робіт [11, 12], подібні дослідження в літературі, практично, не представлені, що, в свою чергу, вказує на їх актуальність.

Методика. Дослідження проводилися на зразках кремнію *n*-типу, вирощених за методом Чохральського і легованих фосфором до питомого опору $\rho = 4,5$ Ом·см. Схема експерименту полягала в наступному. Зразки були розділені на три партії, кожна з яких піддавалась