

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДА ПАР–ЖИДКОСТЬ (ДИЭЛЕКТРИК–МЕТАЛЛ) В ГАЗЕ ЭКСИТОНОВ

*А. Л. Хомкин**, *А. С. Шумихин***

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 октября 2014 г.

Предложена простая физическая модель, описывающая переход экситонного газа в проводящую экситонную жидкость. Причиной перехода является когезионная связь экситонов в окрестности критической точки, вызванная трансформацией основного состояния экситонов в зону проводимости и появлением электронов проводимости. Рассчитана когезионная энергия связи экситонного газа, а на ее основе получены уравнение состояния, критические параметры и бинадаль. Метод расчета аналогичен методу, использованному авторами ранее [5] при предсказании фазового перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) в атомарном (гипотетическом, без молекул) водороде и в парах щелочных металлов. Близость использованных методов для водорода и экситонов позволяет лучше понять физическую природу перехода в экситонном газе и с большей уверенностью говорить о возможном существовании нового фазового перехода в атомарном водороде.

DOI: 10.7868/S0044451015040114

1. ВВЕДЕНИЕ

Фазовый переход экситонного газа в жидкометаллическую фазу (конденсация в электрон-дырочную каплю) был предсказан Келдышем [1]. Затем этот эффект был установлен экспериментально [2]. Физическая модель, которая позволяла бы рассчитать или оценить критические параметры перехода, пока не предложена. В последнее время были предприняты попытки прямого расчета термодинамических свойств электрон-дырочной плазмы численными методами, использующими квантовомеханическое обобщение классического метода Монте-Карло [3]. Численные расчеты действительно показали наличие неустойчивостей в предполагаемом районе перехода. Авторы работы [3] предложили оригинальную физическую интерпретацию наблюдаемого перехода — это плазменный фазовый переход, предсказанный ранее для водорода [4], но так и не обнаруженный в реальной плазме. К сожалению, прямые численные расчеты пока не позволяют получать аналитические соотношения для дополнительных оце-

нок, а физическая интерпретация результатов бывает весьма затруднительна.

Ранее [5] нами был рассмотрен фазовый переход пар–жидкость (диэлектрик–металл), возникающий в плотном атомарном (гипотетическом, без молекул) водороде. Была предложена физическая модель такого перехода. В основе модели лежит предположение об определяющей роли когезионной энергии связи между атомами вблизи критической точки. Та же идея привела к простой физической модели фазового перехода пар–жидкость (диэлектрик–металл) в парах щелочных металлов [6]. Физическая картина перехода проста и соответствует общепринятым представлениям. При сближении атомов основной электронный уровень преобразуется в узкую зону проводимости. Часть электронов делокализуется и становится электронами проводимости. Возникает красивый физический эффект — коллективное квантовое притяжение сначала между атомами, а затем, при дальнейшем сжатии, и между электронейтральными ячейками Вигнера–Зейтца. Возникающая энергия связи носит название когезии (cohesive energy). Мы предположили, что когезия как вид межатомной энергии сцепления, ответственная за стабильность твердой и жидкой фаз, сохраняется вплоть до малой, но газовой окрестности предполагаемой критической точки, и этой энергией мож-

*E-mail: alhomkin@mail.ru

**E-mail: shum_ac@mail.ru

но воспользоваться в модельных газо-жидкостных уравнениях состояния.

Многими авторами отмечалась физическая аналогия между экситоном и атомом водорода, поэтому в настоящей работе мы воспользовались нашим «водородным» подходом [5] для описания фазового перехода в плотном газе экситонов. Мы рассмотрели некий модельный экситонный газ без привязки к реальным полупроводниковым системам, считая главной задачей создание физической модели, приводящей к фазовому переходу и позволяющей рассчитать критические параметры. Оказалось, что использование когезии, рассчитанной для экситонного газа, приводит к существованию фазового перехода пар-жидкость в газе экситонов. Жидкая фаза при этом металлизирована, в ней присутствуют электроны проводимости, следовательно, переход пар-жидкость совпадает с переходом диэлектрик-металл. Критические параметры и бинадаль качественно соответствуют наблюдаемым величинам. Полученный переход по физической природе аналогичен переходу диэлектрик-металл в атомарном водороде и в парах щелочных металлов. Отсутствие термической ионизации газа экситонов в нашей модели позволяет сделать вывод о том, что этот переход не является плазменным фазовым переходом [4].

2. КОЛЛЕКТИВНАЯ ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ (КОГЕЗИЯ)

С ростом плотности атомов n_a расстояния между ними приближаются к их диаметру. Начинается перекрытие волновых функций связанных электронов, появляется зона проводимости и возникает притяжение нового типа — когезия. Возникающая энергия связи для водородоподобных атомов состоит из двух частей: коллективного электронного терма атомов и кинетической энергии появляющихся электронов проводимости, спектр которых был найден в работе [7]:

$$E_k = E_0 + \alpha \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (1)$$

где k — волновой вектор электрона, m_e — его масса, E_0 — энергия основного состояния электронов, соответствующая нулевому импульсу коллективного движения. Соотношение (1) описывает энергию (электронный терм) системы атомов в целом. Множитель α , найденный Бардиным, пропорционален доле делокализованных электронов (подробнее см. [5]) и в целом описывает изменение эффектив-

ной массы электрона в зависимости от плотности. Усредняя выражение (1) по распределению Ферми, получим в пределе низких температур энергию квазиатома в среде:

$$E_a = E_0 + \frac{3}{5} \alpha E_F, \quad (2)$$

где $E_F = (3\pi^2 n_a)^{2/3} \hbar^2 / 2m_e$ — энергия Ферми.

Согласно Вигнеру-Зейтцу, энергия связи E_{coh} определяется разностью энергии E_a и энергии связи электрона в изолированном атоме ($-Ry$). Для водорода имеем

$$E_{coh} = E_a + Ry. \quad (3)$$

Принято считать [1], что экситоны, являющиеся связанными состояниями электрона и дырки, отличаются от атомов водорода следующими характеристиками: приведенной $\mu = cm_e$ и трансляционной $M = 4\mu$ массами экситона (c — численный коэффициент), эффективным зарядом $e^* = e/\sqrt{\kappa}$, где e — заряд электрона, а κ — диэлектрическая проницаемость. Уравнения Шредингера для экситона и атома водорода выглядят совершенно идентично, если использовать «экситонные» атомные единицы энергии Ry_{ex} и длины a_0^{ex} :

$$Ry_{ex} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \kappa^2} = Ry \frac{\mu}{m_e} \frac{1}{\kappa^2}, \quad (4)$$

$$a_0^{ex} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \kappa = a_0 \frac{m_e}{\mu} \kappa, \quad (5)$$

где Ry и a_0 — соответственно потенциал ионизации атома водорода и боровский радиус.

Для водорода когезия в атомных (водородных) единицах была нами рассчитана в работах [5, 8]. Рассмотрим некую систему модельных экситонов с параметрами [1] $c = 0.1$ и $\kappa = 10$. Считая экситоны с плотностью n_{ex} покоящимися и расположенными в узлах решетки, а также принимая во внимание совпадение всех уравнений в безразмерном виде для водорода и экситонов, мы на основе безразмерных результатов [5] получаем энергию коллективной связи экситонов (когезию), просто переходя к «экситонным» атомным единицам. Зависимость когезии экситонов от безразмерного радиуса ячейки Вигнера-Зейтца $y = r_{WZ}^{ex} / a_0^{ex}$, где $r_{WZ}^{ex} = (3/4\pi n_{ex})^{1/3}$, изображена на рис. 1. Естественно, при расчетах мы использовали экситонную энергию Ферми $E_F^{ex} = E_F m_e / \mu$. Сравнение рис. 1 и аналогичного рисунка из работы [5] показывает полное функциональное подобие результатов для водорода и экситонов. На рис. 2 представлен множитель Бардина

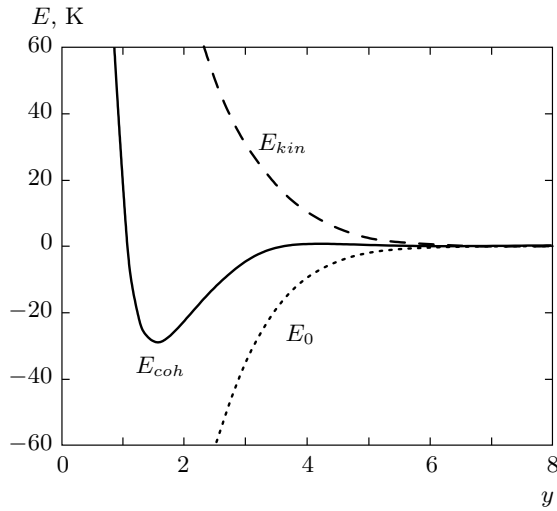


Рис. 1. Энергия связи экситонов и ее составляющие в зависимости от безразмерного радиуса ячейки Вигнера – Зейтца y : пунктир — энергия дна новой зоны проводимости; штриховая линия — кинетическая энергия электронов проводимости; сплошная линия — когезионная энергия связи экситонов

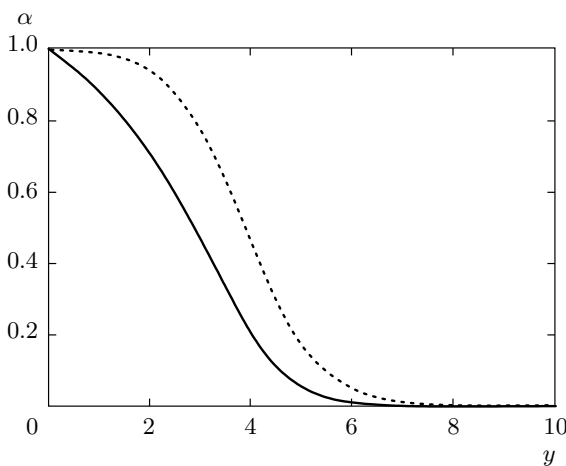


Рис. 2. Множитель Бардина для экситонов в зависимости от y : пунктир — полный множитель; сплошная линия — степень холодной ионизации

α в зависимости от y . Там же сплошной линией нанесена доля делокализованных электронов (степень холодной ионизации).

Из расчета собственно когезии экситонов уже можно сделать ряд качественных оценок. Так, энергия испарения экситона (абсолютный минимум кривой когезии) оказывается порядка 30 К. Возможно существование кристаллического состояния эк-

ситонов с нормальной плотностью $n_0^{ex} \approx 4.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (координата минимума $y_0 = 1.53$). Когезия обращается в нуль при $y \approx 3.65$, что, согласно гипотезе Стишова [9], позволяет уже на данном этапе оценить критическую плотность перехода пар-жидкость $n_c^{ex} \approx 3.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что близко к данным эксперимента. Более точные расчеты критических параметров мы выполним ниже.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЭКСИТОННОГО ФЛЮИДА

Выражение для свободной энергии системы, состоящей из N_{ex} экситонов, находящихся в объеме V при температуре T , полностью аналогично использованному нами в работе [5] для водорода и паров щелочных металлов [6]. Применительно к экситонному газу оно имеет вид

$$F = -N_{ex}kT \ln \left(\frac{eV}{N_{ex}\lambda_{ex}^3} \right) + N_{ex}kT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} + \frac{1}{2} N_{ex} E_{coh}(y), \quad (6)$$

где $\lambda_{ex} = 2\pi\hbar^2/MkT$ — поступательная тепловая длина волны экситона, $E_{coh}(y)$ — коллективная энергия связи в плотном экситонном газе как функция безразмерного радиуса ячейки Вигнера – Зейтца.

Первые два члена описывают экситонный флюид в приближении исключенного объема Карнахана – Старлинга для твердых шаров. Параметр плотной упаковки $\eta = 4\pi n_{ex} r_{ex}^3(y)/3$ выражается через плотность экситонов n_{ex} и радиус экситона $r_{ex}(y)$. Для радиуса экситона используем ту же связь с энергией связи $E_0^{ex}(y)$ основного уровня экситона в среде, что и для водорода [5]:

$$\frac{r_{ex}(y)}{a_0^{ex}} = \sqrt{\frac{Ry_{ex}}{E_0^{ex}(y)}}.$$

В разреженном случае $y \rightarrow \infty$ имеем

$$E_0^{ex}(y) \rightarrow Ry_{ex}, \quad r_{ex}(y) \rightarrow a_0^{ex}.$$

Последний член в правой части выражения (6) описывает эффект коллективного притяжения экситонов, вызванного когезией.

Используя известные термодинамические соотношения, можно получить выражение для давления P и при необходимости для других термодинамических функций:

$$P = P_{IG} + P_{HS} + P_{INT}, \quad (7)$$

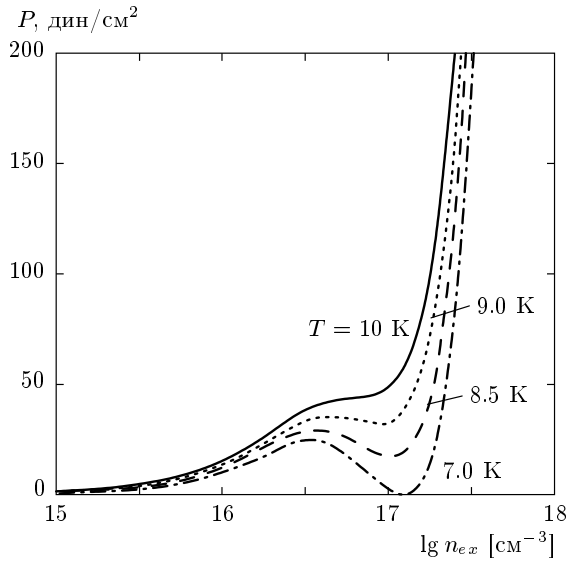


Рис. 3. Изотермы экситонного газа в зависимости от плотности

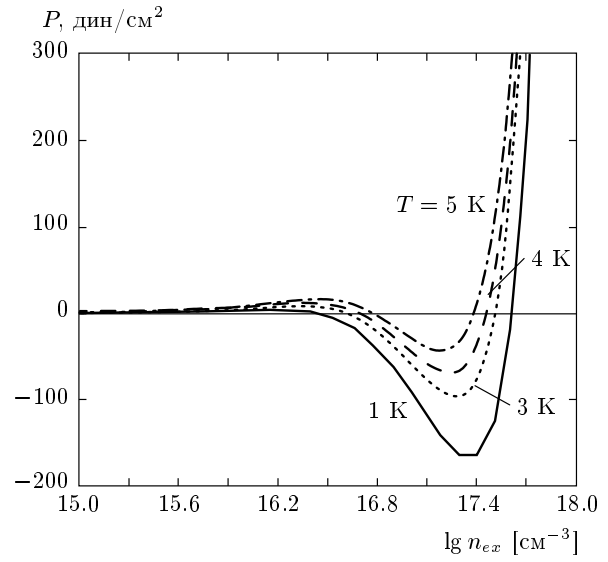


Рис. 4. Холодные изотермы экситонов

где

$$P_{IG} = kT \frac{N_{ex}}{V}, \quad (8)$$

$$P_{HS} = kT \frac{N_{ex}}{V} \frac{4-2\eta}{(1-\eta)^3} \left[\eta - \frac{4}{3} \pi r_{ex}^3 \left(\frac{y}{r_{ex}} \frac{\partial r_{ex}}{\partial y} \right) \right], \quad (9)$$

$$P_{INT} = -\frac{1}{2} \frac{N_{ex}}{V} \frac{\partial E_{coh}(y)}{\partial y} \frac{y}{3}. \quad (10)$$

На рис. 3 изображены изотермы экситонного газа для различных температур, рассчитанные по формулам (8)–(10). Видно, что в модели отчетливо присутствует фазовый переход первого рода с характерной петлей Ван дер Ваальса. Параметры критической точки перехода легко оцениваются:

$$P_c \approx 42 \text{ дин/см}^2, \quad n_c \approx 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}, \quad T_c \approx 10 \text{ К.}$$

Переход совершается из атомарного газа экситонов в металлизированную жидкость, поскольку у нее есть коллективная энергия связи и присутствуют электроны проводимости. Действительно, в критической точке имеем $y_c \approx 3$ и степень холодной ионизации давлением, которую мы оцениваем с помощью множителя Бардина (см. рис. 2), приблизительно равна 0.5. Следовательно, половина (но не все) связанных электронов стали электронами проводимости, а экситонная жидкость — металлической. С ростом плотности число электронов проводимости экспоненциально растет. Поскольку размер ячейки в критической точке равен $y_c \approx 3$, экситон как частица еще существует. Величина y_c близка к значению $y = 3.65$, при котором когезионная энергия связи

обращается в нуль, что соответствует гипотезе Стишова [9]. Энергия связи в критической точке отрицательна.

Диапазон плотностей, соответствующий изменению величины y от 3.65 до 3, дает представление об области существования предсказанного Ликальтером [10] нового состояния вещества — газообразного металла. Действительно в диапазоне $3.0 < y < 3.5$ зона проводимости уже возникла, есть электроны проводимости, правда с большой эффективной массой, есть когезия, но ее величина еще недостаточна, чтобы связать атомы в жидкое состояние. Такое состояние действительно можно назвать газообразным металлом. Данные рассуждения относятся и к ранее рассмотренным атомарному водороду [5] и парам щелочных металлов [6].

Наша модель позволяет оценить «холодную» кривую для экситонов. В качестве иллюстрации на рис. 4 представлены низкотемпературные изотермы экситонов. Конструктивное обсуждение «холодных» изотермы, однако, отложим, поскольку здесь необходимы оценки роли экситонных молекул (это возможно на основе модели из работы [8]) и эффектов, связанных с бозе-эйнштейновской конденсацией экситонов.

Для расчета бинодали, т. е. плотностей жидкой и газовой фаз экситонов, нам необходим химический потенциал экситона, который в температурных единицах $\beta = 1/T$ определяется из соотношения $\beta\mu_{ex} = \partial\beta F/\partial N_{ex}$,

Таблица

T, K	$n_{ex}^{gas}, 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$n_{ex}^{liq}, 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$P, \text{ дин/см}^2$
9.8	5.46	6.70	41.58
9.7	4.76	6.68	40.68
9.6	4.38	8.36	39.79
9.5	4.11	8.91	38.90
9.4	3.89	9.44	38.024
9.3	3.71	9.93	37.16
9.0	3.27	11.2	34.56
8.0	2.40	15.1	26.50
7.0	1.61	17.8	17.0

Примечание: $n_{ex}^{gas}, n_{ex}^{liq}$ — плотности газовой и жидкой фаз экситонов на бинадали

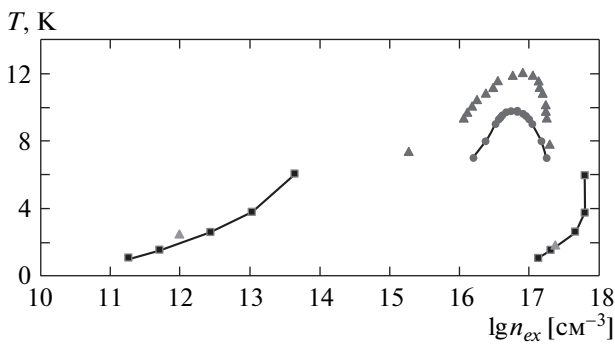


Рис. 5. Бинадаль газа экситонов: треугольники — эксперимент [2]; квадраты — данные численного моделирования [3]; кружки — результаты данной работы

$$\beta\mu_{ex} = -\ln\left(\frac{V}{N_{ex}\lambda_{ex}^3}\right) + \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3} - \frac{\beta E_{coh}}{2} \left(1 - \frac{y}{3E_{coh}} \frac{\partial E_{coh}}{\partial y}\right). \quad (11)$$

Приравнявая химические потенциалы и давления жидкой и газовой фаз и численно решая систему уравнений

$$\mu_{ex}(n_{ex}^{liq}) = \mu_{ex}(n_{ex}^{gas}), \quad (12)$$

$$P(n_{ex}^{liq}) = P(n_{ex}^{gas}), \quad (13)$$

получим искомые плотности, давления и температуры вдоль бинадали, которые представлены в таблице.

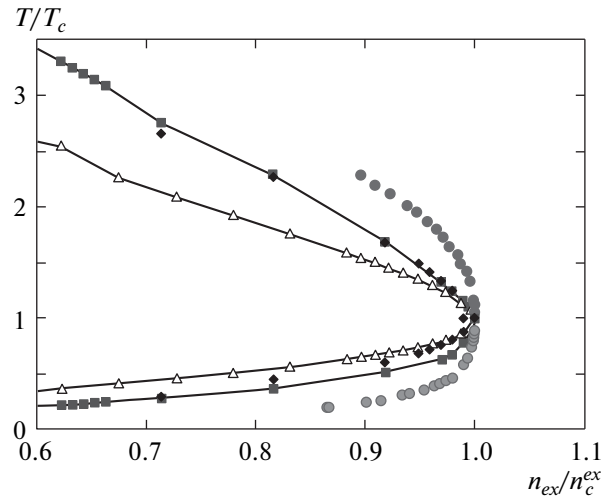


Рис. 6. Бинадали переходов пар-жидкость (диэлектрик-металл) в парах цезия (● — теория, △ — эксперимент), атомарном водороде (■ — эксперимент) и экситонном газе (◆ — теория)

На рис. 5 представлена рассчитанная нами бинадаль экситонов. Также приведены данные эксперимента [2] и результаты численного расчета квантовым методом Монте-Карло [3]. Без сомнения, можно говорить о неплохом качественном согласии результатов расчета и эксперимента. В настоящей работе мы решили ограничиться рассмотрением модельной экситонной системы без привязки к реальным полупроводникам, считая главной задачей построение модели экситонного газа, содержащей фазовый переход пар-жидкость.

Близость физических моделей перехода пар-жидкость (диэлектрик-металл) для паров щелочных металлов, атомарного водорода, а теперь и для газа экситонов демонстрируется на рис. 6, где представлены бинадали этих переходов. График построен в безразмерных единицах (температура и плотность отнесены к их критическим значениям). Это позволило выполнить их сравнительный анализ. Видна схожесть графиков, что и позволяет говорить о близкой природе этих переходов.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена простая физическая модель экситонного газа, описывающая его переход в жидкометаллическое состояние. Получено неплохое согласие с экспериментальными данными. Мо-

дель полностью аналогична ранее предложенным моделям для паров щелочных металлов и атомарного водорода. В предложенных моделях все переходы реализуются как традиционные переходы пар–жидкость, о чем свидетельствует модельное выражение для свободной энергии (6), одинаковое и для паров щелочных металлов, и для атомарного водорода, и для газа экситонов. Фактически свободную энергию (6) можно назвать модифицированной ван-дер-ваальсовой. Действительно, первые два члена описывают эффект исключенного объема, правда, несколько иначе, но и точнее. Вся специфика модели в последнем члене, соответствующем притяжению между частицами. В классическом уравнении Ван дер Ваальса и в его современных обобщениях, основанных на жидкостной теории возмущений, этот член традиционно связывают с попарно-аддитивными межатомными взаимодействиями, которые, как правило, малы и не приводят к эффектам металлизации [11].

Насыщенные пары щелочных металлов вблизи критической точки неплохо описываются в приближении идеального газа, кроме малой окрестности критической точки [10]. Ликальтером [10] была выдвинута интересная гипотеза о том, что в непосредственной окрестности критической точки возникает новое промежуточное состояние вещества — газообразный металл, который затем при охлаждении и сжатии превращается в металл жидкий. Эти состояния различаются лишь величиной энергии связи. Мы предложили физическую причину появления такого состояния и последующего фазового перехода — появление в непосредственной окрестности критической точки коллективной (когезионной) энергии связи, вызванной появлением электронов проводимости за счет перекрытия волновых функций электронов основного состояния. Эта же энергия связывает частицы и в жидкости, и в твердом теле. Коротко: есть когезия — есть металлизация, а для перехода в жидкую фазу когезия должна достичь определенной величины.

Ближкие по физике соображения обсуждались Стишовым [9]. Оказалось, что когезия, рассчитанная нами для атомарного водорода и паров щелочных металлов, начинает отличаться от нуля только при непосредственном приближении к критической плотности. Вне ее, в газовой фазе, она быстро обращается в нуль (исчезает перекрытие волновых функций). Конечно, в газовой окрестности критической точки решеточное и ячеечное приближения будут нарушаться, но атомарный газ при превращении из жидкой фазы в газообразную остается плотноупако-

ванным [10], и его состояние можно считать скорее упорядоченным, чем хаотичным.

Для детального исследования этих проблем необходим выход за рамки квазикристаллических и ячеечных приближений, что довольно сложно даже с использованием современных численных методов. Полученные нами результаты и их сравнение с экспериментом показывают, что когезионная гипотеза оправдана, а влияние хаотичности мало, во всяком случае, в первом приближении. Самое удивительное, что наши расчеты критических параметров для паров щелочных металлов, когда когезия рассчитывалась в ячеечном приближении, привели к разумным результатам и для плотности, и для температуры, и для давления. Результат этот — нетривиальный, поскольку эти параметры критической точки определяется не только величиной собственно когезии, но и ее первыми и вторыми производными в зависимости от плотности.

Предложенная модель дает определенный ответ на вопрос, поставленный Ландау и Зельдовичем [12] о возможном несовпадении переходов пар–жидкость и диэлектрик–металл. Можно сказать, что применительно к парам щелочных металлов, атомарному водороду и газу экситонов в нашей модели эти переходы совпадают при одном уточнении: превращение газа атомов в металлическую жидкость идет через промежуточное и необычное состояние — газообразный металл Ликальтера.

В настоящее время мы распространили нашу модель [6] на все металлы, для которых в литературе имеются либо расчеты когезии, либо скейлинговые соотношения для нее. Предварительные результаты демонстрируют неплохое согласие с оценками и расчетами других авторов [13]. Заметим, что для большинства металлов экспериментальные данные о критических параметрах и бинодали до настоящего времени вообще отсутствуют.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-01235).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Келдыш, УФН **100**, 514 (1970).
2. G. A. Thomas, T. M. Rice, and J. C. Hensel, Phys. Rev. Lett. **33**, 219 (1974).
3. V. Filinov, M. Bonitz, P. R. Levashov et al., Contrib. Plasma Phys. **43**, 29 (2003).
4. Г. Э. Норман, А. Н. Старостин, ТВТ **6**, 410 (1968).

5. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *Физика плазмы* **39**, 958 (2013).
6. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ЖЭТФ* **145**, 84 (2014).
7. J. Bardeen, *J. Chem. Phys.* **6**, 367 (1938).
8. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *ЖЭТФ* **141**, 101 (2012).
9. S. M. Stishov, *Phys. Rev. B* **47**, 12260 (1993).
10. А. А. Ликальтер, *УФН* **170**, 831 (2000).
11. H. Juranek and R. Redmer, *J. Chem. Phys.* **112**, 3780 (2000).
12. Л. Д. Ландау, Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **14**, 32 (1944).
13. А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин, *Вестник Казанского технологич. ун-та* **17**, 67 (2014).