

УДК 537.311.33

К.К. ТовстюкНаціональний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки**ЕЛЕКТРОН-ФОНОННА ВЗАЄМОДІЯ
І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ФУНКЦІЇ У ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ**

© Товстюк К.К., 2002

C.C. Tovstyuk**ELECTRON – PHONON INTERACTION AND THERMODYNAMIC
FUNCTIONS IN LAYERED CRYSTALS**

© Tovstyuk C.C., 2002

Розраховані термодинамічні функції газу носіїв струму у шаруватих напівпровідниках для кімнатних (слабко вироджений газ) температур з врахуванням особливості хімічного зв'язку у таких кристалах. Аналізується постійна струм утворюючих хімічних реакцій що мають місце на поверхнях електродів із вказаним зв'язком. Порівнюються отримані величини із аналогічними, отриманими для ізотропних кристалів.

Розглянута багаточастинкова (електрон-фононна) взаємодія у шаруватих кристалах з врахуванням особливостей як електронного, так і фононного одночастинкових спектрів. Аналізується зміна електронного спектра такою взаємодією залежно від кожного параметра зокрема. Результати порівняні із експериментальними даними.

Розрахований псевдоефект Яна – Теллера, зумовлений близько розташованими давидовськими зонами у спектрі електронів. Будуються можливі поверхні адиабатичного потенціалу у просторі нормальних зміщень. Проведені термодинамічні розрахунки, які дозволяють виділити з можливих розв'язків найбільш реальні. Отримані результати добре пояснюють поляризаційні властивості таких кристалів.

The thermodynamic function of current carrier was estimated for room temperature layer semiconductors considering the specifically bounding between atoms in these crystals. The constant for current producing chemical reactions, which take place on the surface of electrodes, made from layered material, are analyzing. The estimated values are compared with the same ones in isotropic crystals.

Considered many particles (electron-phonon) in Layered crystals with the peculiarity of one particle (both electron and phonon) spectra. We analyze the changing of electron spectrum by such interaction as a function of separated parameters. The results are compared with experimental dates.

We estimate the Jahn-Teller pseudo effect, which take place in these crystals due to small energy differences between different energy surfaces, which are typical for layered crystals. We show the possible surfaces of adiabatic potential and analyze them by thermodynamic calculations, which show the more probable case. Obtained results are in good agreement with experimental dates.

1. Вступ

Шаруваті кристали почали бурхливо досліджувати у 60-ті роки минулого століття, спочатку як матеріали, на базі яких можна було отримати двовимірні куперівські пари, а згідно із розрахунками Гінзбурга високотемпературну надпровідність слід було очікувати лише у двовимірному випадку. Пізніше з'ясувалося, що такі матеріали, як GaSe, InSe, GaS, MoS₂ є перспективними давачами у інфрачервоній області, а згодом – що завдяки інтеркаляції вони є надзвичайно перспективними матеріалами для створення електродів надконденсаторів та акумуляторів, бо дозволяють збільшити ємність не лише за рахунок розгортання активної поверхні, а використовуючи третій вимір – впровадження іонів у міжшаровий простір. Окрім того, ці матеріали мають властивість поляризуватися, що також використовується для виробництва гібридних комірок.

Словом, це матеріали безперечно цікаві і перспективні, починаючи з механічних властивостей – коли можна отримати, сколовши скальпелем шар, ідеальну поверхню (поверхню без розірваних зв'язків, Таммових рівнів). Особливість хімічного зв'язку, звичайно відбивається на моделях одночастинкових спектрів (електронного та фононного), у яких повинен бути виділений один напрямок. Зокрема, якщо у ізотропних кристалах проводиться розклад косинусів, отриманих із наближення сильного зв'язку у ряд в околі особливих точок зони Бріллюена, в якому зберігаються лише перші члени, то у шаруватих кристалах (ШК) в певному напрямку (вісь OZ, Ван дер Ваальсовий зв'язок) малим буде множник косинуса. Отже, модельний опис одночастинкового спектра електронів та фононів містить косинус у напрямку вісі OZ. Окрім того, фононний спектр ШК містить згинні коливання.

Зазначені особливості одночастинкового спектра впливають на термодинамічні характеристики газу носіїв струму, які ми досліджуємо нижче. Окрім того, інакше протікатимуть струм утворюючі реакції, у яких беруть участь електрони на поверхні електрода ШК. Нижче наводиться цей аналіз. Окрім того, термодинамічний підхід, проведений нами, дозволяє пояснити узгодження з експериментами деяких теоретичних робіт, які базуються на параболічній дисперсії. Термодинамічні розрахунки дозволяють пояснити явище інтеркаляції, яке істотно розширює клас застосування ШК.

Зрозуміло, що особливості одночастинкового спектра повинні проявитися і у багато-частковій (електрон – фононній) взаємодії, якій присвячено другу частину роботи. Як впливають параметри шаруватості на перебудову електронного спектра такою взаємодією – предмет дослідження другої частини роботи. Окрім того, як перебудовує електронна підсистема ядерний потенціал, що в такій ґратці змінюється чи може змінитися – запитання, на які ми спробували дати відповідь у цій роботі.

2. Термодинамічний потенціал слабо виродженого газу носіїв струму

Термодинамічні функції дозволяють проаналізувати рівноважні процеси, які відбуваються з газом носіїв струму, базуючись на основні закони. З мінімуму енергії (термодинамічного потенціалу) та максимуму ентропії можна зробити висновок про перевагу одного

розв'язку перед іншим. Однак для ШК незастосовною є теорема про рівномірний розподіл енергії за ступенями вільності, оскільки один з них, не задовольняє вимоги цієї теореми. Тому так можемо проаналізувати лише асимптоти нашої задачі. Щоби порівняти термодинамічні функції ізотропного, анізотропного та шаруватого кристалів розглянемо три моделі одночастинкового спектра

1. Ізотропний кристал із параболічною дисперсією

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (2.1)$$

2. Анізотропний кристал із різними поздовжньою та поперечною ефективними масами. В обчисленнях ми використовували значення ефективних мас, наведених у [1] для GaSe.

$$E(k) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_t} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l} \quad (2.2)$$

3. Сильно анізотропний кристал із слабким зв'язком

$$E(k) = \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_t} + \gamma(1 - \cos(k_z d)). \quad (2.3)$$

Термодинамічний потенціал задається

$$-\Omega = pV = \theta \sum_i \ln(1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right\}). \quad (2.4)$$

Умовою слабого виродження є $\mu \ll \theta$. Тому проведемо в (2.4) розклад логарифму за малим параметром, зберігаючи не лише перший доданок (що відповідало би розподілу Больцмана), а і члени вищого ступеня малості, щоби точніше описати електронний газ [2, 3]. Отримуємо вираз, що збігається з [2]

$$-\Omega = pV = \theta \sum_i \left(\exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right\} - \frac{1}{2} \exp\left\{\frac{2(\mu - \varepsilon_i)}{\theta}\right\} \right). \quad (2.5)$$

Диференціюючи (2.5) за μ , отримуємо вираз для визначення хімпотенціалу

$$N = \exp\{\mu/\theta\} Z(\theta^{-1}) - \exp\{2\mu/\theta\} Z(2/\theta), \quad (2.6)$$

де використано позначення [4]

$$Z\left(\frac{m}{\theta}\right) = \sum_i \exp\left\{-\frac{m\varepsilon_i}{\theta}\right\}. \quad (2.7)$$

Обчисливши з (2.7) $\exp\{\mu/\theta\}$ з точністю до другого наближення і підставивши у (2.5), отримуємо

$$-\Omega = N\theta \left(1 + \frac{N}{2} \cdot \frac{z(2/\theta)}{z^2(1/\theta)} \right) \quad (2.8)$$

для постійних температур і кількості часток. Проаналізуємо (2.8) для моделей відповідно (2.1), (2.2), (2.3) і отримуємо вирази для термодинамічного потенціалу [5]

$$-\Omega_1 = N\theta \cdot \left\{ 1 + \frac{N}{32} \cdot \frac{h^3}{V(\pi m \theta)^{3/2}} \right\}; \quad (2.9)$$

$$-\Omega_2 = N\theta \cdot \left\{ 1 + \frac{N}{32} \cdot \frac{h^3}{V(\pi \theta)^{3/2} m_t \sqrt{m_l}} \right\} \quad (2.10)$$

$$-\Omega_3 = pV = N\theta \left\{ 1 + \frac{NI_0(2\delta)}{4A\pi\theta I_0^2(\delta)} \right\} \quad (2.11)$$

з позначеннями $A = \frac{2Vm_t}{h^2d}$, $\delta = \gamma/\theta$, I_0 – модифікована функція Бесселя.

Числові розрахунки, що проводилися за виразами (2.9)–(2.11), дозволяють зробити такі висновки. Для всіх випадків спостерігається слабе монотонне зростання Ω з температурою, найбільш істотне для ізотропного кристала [5]. Зауважимо, що за абсолютним значенням термодинамічний потенціал сильно анізотропного кристала менший Ω у тривимірному ізотропному випадку. Цей висновок знаходиться у якісному узгодженні з [6], де показано, що енергія основного стану двовимірної системи є меншою за аналогічну у тривимірній системі. Рис. 1 [7] зображає залежність ентропії від температури для трьох розглянутих моделей.

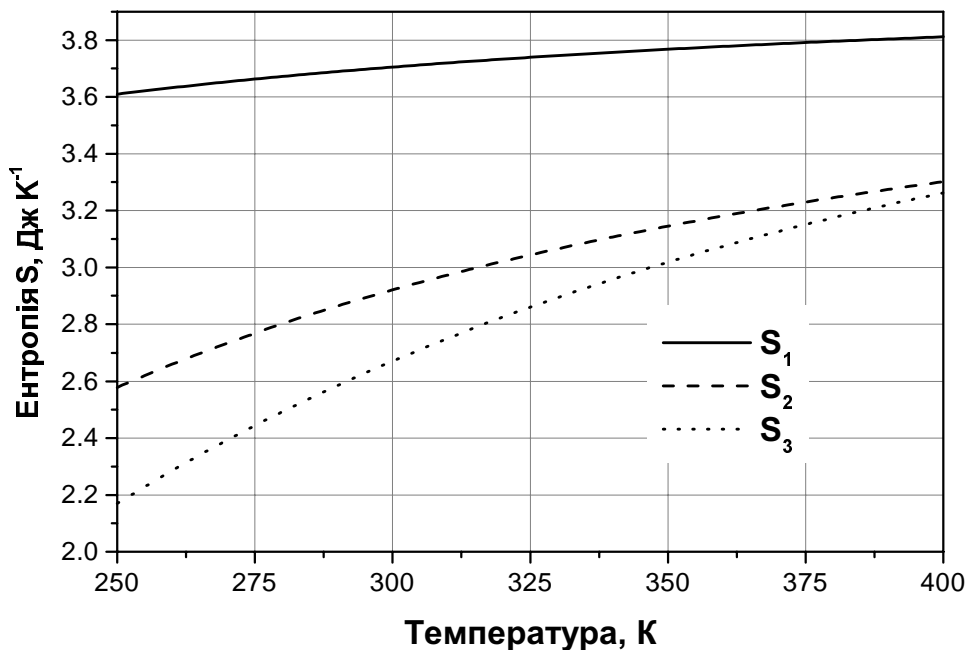


Рис. 1. Залежності ентропії, розраховані для:
зразка з параболічною дисперсією (S_1); зразка з дисперсією,
що зводиться до параболічної (S_2); зразка
зі слабким хімічним зв'язком (S_3) від температури

Як бачимо [7], для всіх моделей існує монотонне зростання ентропії з температурою, однак, для сильно анізотропного випадку саме значення ентропії менше (що фізично зрозуміло через наявність у цьому випадку одного “неповноцінного” ступеня вільності); і зростання її з температурою є істотніше. Однак для кімнатних температур значення S_2 , та S_3 близькі, що і пояснює існуючий в літературі хороший збіг з експериментальними даними, отриманий при описі одночастинкового ідеального газу носіїв струму за допомогою параболічної дисперсії [1].

У ШК спостерігається явище інтеркаляції – впровадження атомів та іонів у міжшаровий простір (область Ван дер Ваальсової взаємодії [8]), причому впроваджені таким чином атоми чи іони, збільшуючи величину міжшарового простору, практично не утворюють хімічних зв'язків із атомами шару. Для нашої моделі у найпростішому випадку це призведе до спадання параметра γ в (2.3). Розрахунок термодинамічного потенціалу та ентропії ШК як функцій параметра шаруватості ($\Omega_3(\gamma)$, $S_3(\gamma)$) показують їх слабке спадання із зростанням γ . Цей розрахунок пояснює явище інтеркаляції (спадання γ), яке проводиться за допомогою слабого тягнучого поля (необхідне зовнішнє поле, щоби перекрило зростання Ω_3 , але після вимкнення зовнішнього поля інтеркальовані атоми залишаються у кристалах, оскільки їх вихід звідти відповідав би спаданню ентропії системи).

3. Дослідження постійної хімічної рівноваги струм утворюючих реакцій на поверхнях електродів ШК

Розглянемо реакцію, яка існує у електродах і проходить за участю електронного газу [9, 10]:



Із закону діючих мас впливає постійна рівноваги такої реакції за умови, що реакція проходить при постійному тиску та постійній температурі

$$K(P, T) = \exp \left\{ \frac{-\sum_i v_i \chi_i}{\theta} \right\}, \quad (2.13)$$

де v_i коефіцієнти реакції (у нашому випадку $v(\text{H}_2\text{O}) = 2$; $v(\text{O}_2) = 1$; $v(\text{OH}) = -4$; $v(\text{e}^-) = 4$) χ_i – функція, що визначається

$$\chi_i(\theta) = f_i(\theta) - \theta \ln \theta \quad (2.14)$$

f_i – визначається із статистичної суми і для розглянутих випадків дорівнює

$$f_1(\theta) = -1.5\theta \ln(2\pi m_0 \theta h^{-2}); \quad (2.15)$$

$$f_2(\theta) = -1.5\theta \ln(2\pi \theta h^{-2}) - \theta \ln(m_i) - 0.5\theta \ln(m_i) \quad (2.16)$$

$$f_3(\theta) = -\theta \ln(2\pi m_i \theta h^{-2} d^{-1}) - \frac{\gamma}{\theta} + \ln I_0 \left(\frac{\gamma}{\theta} \right). \quad (2.17)$$

З вигляду постійної хімічної реакції ясно, що компоненти суміші ідеальних газів, що входять до реакції визначають множник (2.13) Як відомо, постійна (2.13) залежить лише від умов, в яких проходить реакція (температури та тиску) і не залежить від початкової концентрації реагуючих речовин зокрема [11], вона задає добуток концентрацій речовин, що беруть участь у реакції

$$\prod_i c_{oi}^{v_i} = P^{-\sum v_i} k_p(T) \quad (2.18)$$

Позначимо через k_{pi} – множник, який стосується електронного газу для трьох розглянутих моделей. На рис. 2 показано залежність k_{pi} такої реакції від температури.

Як бачимо, постійна рівноваги для електронного газу у випадку ізотропного середовища ($k_{p1}(T)$) та для обох моделей шаруватого кристала ($k_{p2}(T)$, $k_{p3}(T)$) відрізняються істотно за величиною. Що стосується швидкості зміни постійної з температурою, бачимо, що $k_{p1}(T)$ та $k_{p2}(T)$, однаково змінюються з температурою (зображаються паралельними кривими) у той час як $k_{p3}(T)$ зростає із зміною температури значно повільніше. Останнє

вказує на те, що незважаючи на однакові величини термодинамічного потенціалу, швидкість реакцій у шаруватих кристалах є істотно меншою, ніж у ізотропних середовищах.

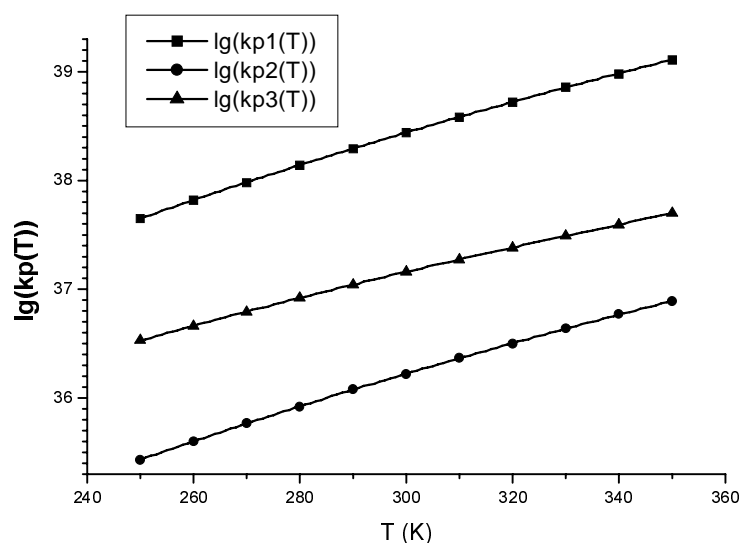


Рис. 2. Зміна постійної хімічної реакції (6) з температурою для моделей (2.1, 2.2, 2.3). $kp1(2.1)$, $kp2(2.2)$, $kp3$ – ШК із (2.3)

Окрім того, у шаруватих кристалах, що описуються модельною дисперсією (2.3), проаналізована реакція менш суттєво залежить від зміни температури, що і спостерігається на експерименті [12, 13, 14].

Отже, хоча для виразу термодинамічного потенціалу Гіббса одночастинкові спектри різних моделей дають практично збіжні результати у випадку слабо виродженого газу, хімічна постійна реакцій, у яких цей газ бере участь відрізняється істотно як за величиною, так і за залежністю від температури. Зазначимо, що у цьому випадку непараболічна модель значно краще описує експериментальні дані.

4. Перенормування електронного спектра електрон-фононою взаємодією у шаруватих кристалах при низьких та високих температурах

Проаналізуємо перебудову електронного спектра за рахунок електрон-фононою взаємодії у ШК, враховуючи особливість електронного (2.3) та фононного [15, 16] спектрів

$$\omega_0^2(\vec{k}) = \alpha(k_x^2 + k_y^2) + \gamma_1(k_x^2 + k_y^2)^2 + \beta \cdot \sin^2\left(\frac{k_z d_z}{2}\right), \quad (3.1)$$

де α – пружна стала в площині шарів, третій доданок виникає внаслідок слабкої пружності в напрямку c -вісі. Другий доданок у (2.4) описує так звані згинні коливання, зумовлені значною анізотропією пружних констант у ШК. Дослідження непружного розсіювання нейтронів у ШК довели існування згинних коливань у графіті [17, 18], діхалькогенідах перехідних металів $NbSe_2$ [19], MoS_2 [20], $TiSe_2$ [21], а також у GaS [22].

Поправка до електронного спектра, зумовлена електрон-фононою взаємодією в першому порядку теорії збурень має вигляд [23, 24]

$$\delta \varepsilon(\vec{p}) = \Sigma(\varepsilon - \mu - \omega, \vec{p} - \vec{k}) - \Sigma(0, \vec{p} - \vec{k}) =$$

$$= \frac{iw^2}{\rho^2} \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \{G^0(\varepsilon - \mu - \omega, \vec{p} - \vec{k}) - G^0(-\omega, \vec{p} - \vec{k})\} D^0(\omega, \vec{k}), \quad (3.2)$$

де $\Sigma(\vec{p})$ – власно-енергетична функція (масовий оператор); \vec{p} і \vec{k} – квазіімпульси відповідно електрона та фонона; w – константа, що описує інтенсивність електрон-фононої взаємодії; μ – хімічний потенціал; $G^0(\varepsilon, \vec{p})$, $D^0(\omega, \vec{k})$ – одночастинкові функції Гріна електрона та фонона (тут і далі прийнято $\hbar = 1$),

$$G^0(\varepsilon, \vec{p}) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon(\vec{p}) + \mu + i\delta \cdot \text{sign}(\varepsilon(\vec{p}) - \mu)}, \quad (3.3)$$

$$D^0(\omega, \vec{k}) = \frac{\rho \cdot \omega_0(\vec{k})}{2v_0^2} \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_0(\vec{k}) + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_0(\vec{k}) - i\delta} \right\}, \quad (3.4)$$

де ρ – густина кристала; v_0^2 – швидкість звуку; ε – електронна частота (компонента електронного 4-імпульсу); $\varepsilon(\vec{p})$ та $\omega_0(\vec{k})$ – закони дисперсії електронів та фононів, δ – нескінченно мала додатна величина, інтегрування у (2.3), (2.4) здійснюється за компонентами фононного 4-імпульсу k_x, k_y, k_z, ω в межах першої зони Бріллюена.

Після підстановок отримуємо

$$\delta\varepsilon(\vec{p}) = \frac{iw^2}{\rho v_0^2} \int \frac{d^4k}{(2\pi)^4} \frac{\omega_0(\vec{k})}{2} \left\{ \frac{1}{\varepsilon - \omega - \varepsilon(\vec{p} - \vec{k}) + i\delta \cdot \text{sign}(\varepsilon(\vec{p} - \vec{k}) - \mu)} - \frac{1}{\mu - \omega - \varepsilon(\vec{p} - \vec{k}) + i\delta \cdot \text{sign}(\varepsilon(\vec{p} - \vec{k}) - \mu)} \right\} \times \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_0(\vec{k}) + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_0(\vec{k}) - i\delta} \right\}, \quad (3.5)$$

Результати числових розрахунків [23, 24] дійсної частини поправки до електронного спектра для деяких високосиметричних точок зони Бріллюена залежно від параметрів γ, β, γ_1 показані на рис. 3.

Розрахунок дійсної частини $\delta\varepsilon(\vec{p})$ (3.5) для інших високосиметричних точок дає монотонну та протилежну за знаком залежність від γ в (2.3). Причому це зростання $\text{Re}\delta\varepsilon(\vec{p})$ із зростанням γ (як і для Γ) для точки М (вісь [100]) і спадання із зростанням γ для точки А (вісь [001]).

Рис. 3, а визначає фононну поправку до електронного спектра. Вона зростатиме із зростанням температури у випадку, якщо мінімум зони розміщений у точці Γ (наприклад GaS, GaSe) і може спадати за умови, коли мінімум знаходиться на краю зони Бріллюена (InSe), що і покажуть наші подальші обчислення та експериментальні дані [25]. Ці ж результати (зменшення та збільшення $\text{Re}\delta\varepsilon(\vec{p})$ для різних точок зони Бріллюена) пояснюють розбіжності у енергії активації рухливості експериментально отримані у [26–30], які пояснюються різною локалізацією мінімумів енергії у зоні Бріллюена в різних ШК. Залежність $\text{Re}\delta\varepsilon(\vec{p})$ від параметрів фононного спектра (β, γ_1) є немонотонною як для точки Γ , так і для напрямку [001], у той час як для напрямку [100] – це монотонно зростаюча величина. Наявність мінімуму у $\text{Re}\delta\varepsilon(\vec{p})$ (енергетичній поправці) дозволяє твердити про стабільність електронного спектра по відношенню до коливань. Коли ж параметри відмінні від тих, у яких реалізується цей мінімум – матимуть місце нерівноважні термодинамічні процеси. Зауважимо, що параметри, про які йдеться, залежать від перекриття хвильових функцій а, отже, від величини Ван дер Ваальсового простору. Отримані результати вказують на наявність певного інтервалу значень β, γ , для яких при інтеркаляції зберігається

стабільність по відношенню до фононного спектра. Подальше зменшення параметрів призведе до активації хімічних реакцій інтеркалянтном.

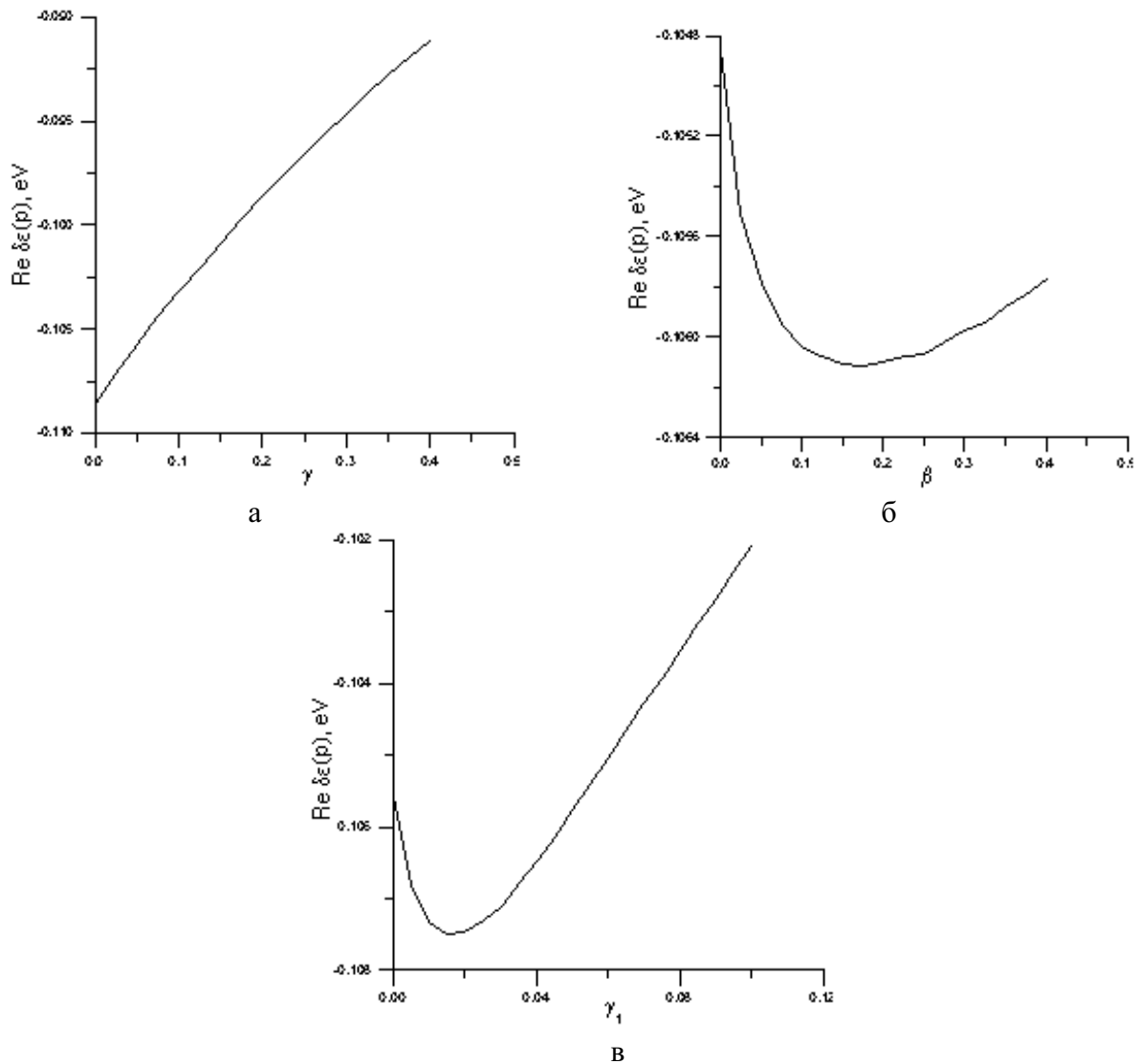


Рис. 3. Залежність дійсної частини поправки до електронного спектра від параметрів шаруватості в електронному спектрі (γ з (2.3) – рис. 3, а), фононному спектрі (β з (3.1) – рис. 3, б) та константи згинних коливань (γ_1 із (3.1) – рис. 3, в) в точці Γ

Розрахунки впливу електрон-фононної взаємодії на спектр електронів для високих температур, зроблені в [31], зводяться до обчислення

$$\text{Re} \delta \epsilon(\vec{p}) = \frac{w^2}{\rho v_0^2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\omega_0(\vec{k})}{2} \left\{ v.p. \left[\frac{1}{\epsilon - \epsilon(\vec{p} - \vec{k}) - \omega_0(\vec{k})} - \frac{1}{\mu - \epsilon(\vec{p} - \vec{k}) - \omega_0(\vec{k})} \right] \left(1 - f_0 + \bar{n} \right) - \right. \\ \left. -v.p. \left[\frac{1}{\epsilon - \epsilon(\vec{p} - \vec{k}) + \omega_0(\vec{k})} - \frac{1}{\mu - \epsilon(\vec{p} - \vec{k}) + \omega_0(\vec{k})} \right] \left(\bar{n} - f_0 \right) \right\} \quad (3.6)$$

Тут f_0 та \bar{n} – відповідно функції розподілу Фермі – Дірака та Бозе – Ейнштейна.

Результати розрахунку температурних залежностей дійсної частини поправки для точки Γ зони Бріллюена для різних шаруватих сполук зображені на рис. 4.

Як ми зазначали, ці результати добре узгоджуються із експериментальними даними [25] та нашими попередніми дослідженнями [23, 24] і пояснюються різним розташуванням мінімуму зони провідності у зоні Бріллюена.

5. Адіабатичний потенціал та можливі дисторсії іонів ґратки у шаруватих кристалах

Аналіз електронного спектра β -GaSe за методом локалізованих функцій [32] вказує, які саме енергетичні рівні (незвідні представлення) утворюють близько розташовані зони, так звані давидовські зони. Це, наприклад, зони, що описуються незвідними представленнями $\Gamma_7^+ - \Gamma_7^-$, $\Gamma_8^+ - \Gamma_8^-$ та $\Gamma_9^+ - \Gamma_9^-$ в середині зони (в позначеннях Херрінга).

У системах з невиродженими, але близько розташованими електронними зонами спостерігається псевдоефект Яна – Теллера, умовою якого є

$$\Delta < 2h_{ij}^2/k^* \quad (4.1)$$

де 2Δ – відстань між рівнями, k^* – силова постійна.

Ефективний гамільтоніан для такої системи має вигляд

$$H_{ij} = E_i \delta_{ij} + \sum_k \frac{1}{2} \left(\frac{p_k^2}{\mu_k} + \mu_k \omega_k^2 Q_k^2 \right) \delta_{ij} + \sum_k h_{ij}(k) Q_k \quad (4.2)$$

Тут перший доданок описує енергію електронної підсистеми, другий – гамільтоніан ядерного остова у гармонічному наближенні, третій доданок описує віброну взаємодію.

Ми розглядатимемо АП системи взаємодіючих електронів та фононів, у першому порядку за зміщеннями, для дублетів $\Gamma_7^+ - \Gamma_7^-$, $\Gamma_8^+ - \Gamma_8^-$ (дублет $\Gamma_9^+ - \Gamma_9^-$ розглянуто у [33]) у ШК, та проаналізуємо можливі дисторсії іонів кристалічної ґратки (при цьому мінімуми АП задовольняють умову сильного ян-теллерівського зв'язку, а отже, електронну та ядерну підсистеми можна розділити у адіабатичному наближенні).

Величини дисторсій іонів ґратки визначаються з умови мінімуму АП. Як показано у [33], адіабатичний потенціал для дублетів $\Gamma_7^+ - \Gamma_7^-$ та $\Gamma_8^+ - \Gamma_8^-$ у кристалах просторової групи D_{6h}^4 має вигляд

$$V_i(Q_1, Q_2, Q_5) = \Omega_1^2 Q_1^2 + \Omega_2^2 Q_2^2 + \Omega_5^2 Q_5^2 + \varepsilon_i \quad (4.2)$$

де Q_1, Q_2, Q_5 – нормальні координати (Q_1 відповідає повносиметричному представленню),

$\Omega_k^2 = \frac{1}{2} \mu_k \omega_k^2$; ε_i – власні значення матриці $\left(\sum_k h(k) Q_k - \varepsilon_i I \right)$, що визначаються з секулярного

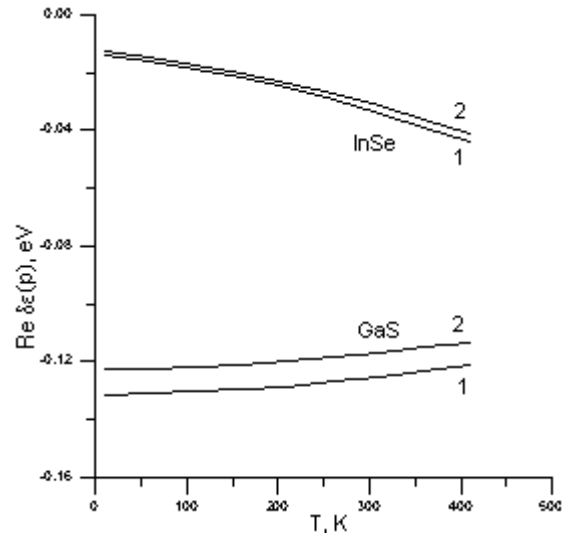


Рис. 4. Залежність $Re \delta \varepsilon(p)$ від температури для центра зони Бріллюена, обчислена згідно із (3.6) для різних структур. Криві 1 отримані для параметрів $\gamma = 0,05 \text{ eV}, \beta = 0,05 \text{ eV}, \gamma_1 = 0,05 \text{ eV}$ 2 – $\gamma = 0,2 \text{ eV}, \beta = 0,2 \text{ eV}, \gamma_1 = 0,1 \text{ eV}$

рівняння

$$\begin{aligned} & \left((A_1 - \varepsilon) (A_2 - \varepsilon) - b^2 Q_2^2 - d^2 Q_5^2 \right)^2 - m^2 Q_5^2 (A_1 - \varepsilon)^2 - \\ & - c^2 Q_5^2 (A_2 - \varepsilon)^2 + 2b^2 cm Q_2^2 Q_5^2 + c^2 m^2 Q_5^4 - 2cmd^2 Q_5^4 = 0, \end{aligned} \quad (4.3)$$

де $A_1 = \varepsilon_+ + h_1 Q_1$; $A_2 = \varepsilon_- + \tilde{h}_1 Q_1$, $\varepsilon_+(\varepsilon_-)$ – рівень дублета, $b, c, m, d, h_1, \tilde{h}_2$ – константи, що описують інтенсивність електрон-фононої взаємодії.

Нами проведено комп'ютерну побудову поверхонь $V(Q_2, Q_5)$ при певних значеннях параметрів $b, c, m, d, h_1, \tilde{h}_2$ та аналітичні розрахунки для двох асимптотичних випадків: а) $Q_2 = 0$ або $Q_5 = 0$; б) $c = m$ [34]. Використані значення вібронних постійних збіглися за порядком величини із значеннями, отриманими за МО-ЛКАО схемою у кластерному наближенні [35, 36], та з використанням експериментальних даних [37]. Для випадку б) розрахунки вказують на можливість існування чотирьох точок мінімуму адіабатичного потенціалу, що узгоджується з результатами комп'ютерних обчислень для загального випадку.

В асимптотиці б) адіабатичний потенціал має вигляд

$$V_i(Q_2, Q_5) = \Omega_2^2 Q_2^2 + \Omega_5^2 Q_5^2 + \frac{\varepsilon_+ + \varepsilon_-}{2} + (-1)^s \sqrt{\left\{ \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_+ - \varepsilon_-}{2} \right)^2 + d^2 Q_5^2} + (-1)^t |c Q_5| \right\}^2} + b Q_2^2. \quad (4.4)$$

Кожна з чотирьох віток адіабатичного потенціалу визначається парністю або непарністю чисел s та t у (4.4):

1) $s = 2r_1, t = 2r_2, r_{1,2}$ – довільні цілі числа – адіабатичний потенціал монотонно зростає від початку координат (рис. 5, а);

2) $s = 2r_1, t = 2r_2 + 1$ – мінімуму адіабатичного потенціалу відповідає точка на вісі Q_5 (рис. 5, б);

3) $s = 2r_1 + 1, t = 2r_2 + 1$ мінімум може існувати на одній з двох вісей Q_2 або Q_5 (при цьому на другій вісі спостерігатиметься сідлоподібна точка) (рис. 5, в);

4) $s = 2r_1 + 1, t = 2r_2$ – може спостерігатися подвійна квантова яма, мінімуми якої існують одночасно при $Q_2 = Q_5 = 0$, та на вісі Q_5 , при цьому $V(0, 0) > V(0, Q_{5min})$ (рис. 5, г).

З асимптотики а) випливає, що мінімуми віток адіабатичного потенціалу вздовж Q_5 (в площині шару) відповідають, взагалі кажучи, трьом різним дисторсіям, тоді як мінімумам вздовж Q_2 (перпендикулярно до шарів) відповідає одна можлива дисторсія.

При цьому для випадків пп. 2–4 виконується умова сильного ян-теллерівського зв'язку

$$E_{я-т} > \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (4.5)$$

де $E_{я-т}$ – глибина мінімуму АП, $\hbar\omega$ – квант коливань в мінімумі. Виконання умови (3.22) вказує на те, що в околі мінімумів відстані між поверхнями АП стають порядком відстаней між невиродженими зонами. При цьому система (3.12) розчіпляється і для кожного з рівнянь стає можливим застосовувати адіабатичне наближення [38].

При $c = m = 0$ результати наших розрахунків узгоджуються з результатами роботи [33], у якій розглядався адіабатичний потенціал за умови рівності нулю всіх констант, крім b та d . При цьому у [33] для адіабатичного потенціалу отримано вираз

$$V_i(Q_2, Q_5) = \Omega_2^2 Q_2^2 + \Omega_5^2 Q_5^2 + \frac{\varepsilon_+ + \varepsilon_-}{2} + (-1)^s \sqrt{\left\{ \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_+ - \varepsilon_-}{2} \right)^2 + d^2 Q_5^2} + (-1)^t |c Q_5| \right\}^2} + b Q_2^2 \quad (4.5.a)$$

з можливими дисторсіями вздовж осей Q_2, Q_5 :

$$Q_2 = \pm \frac{1}{2b} \sqrt{\left(\frac{b}{\Omega_2}\right)^4 - (\varepsilon_+ - \varepsilon_-)^2}, \quad Q_5 = \pm \frac{1}{2d} \sqrt{\left(\frac{d}{\Omega_5}\right)^4 - (\varepsilon_+ - \varepsilon_-)^2}. \quad (4.6)$$

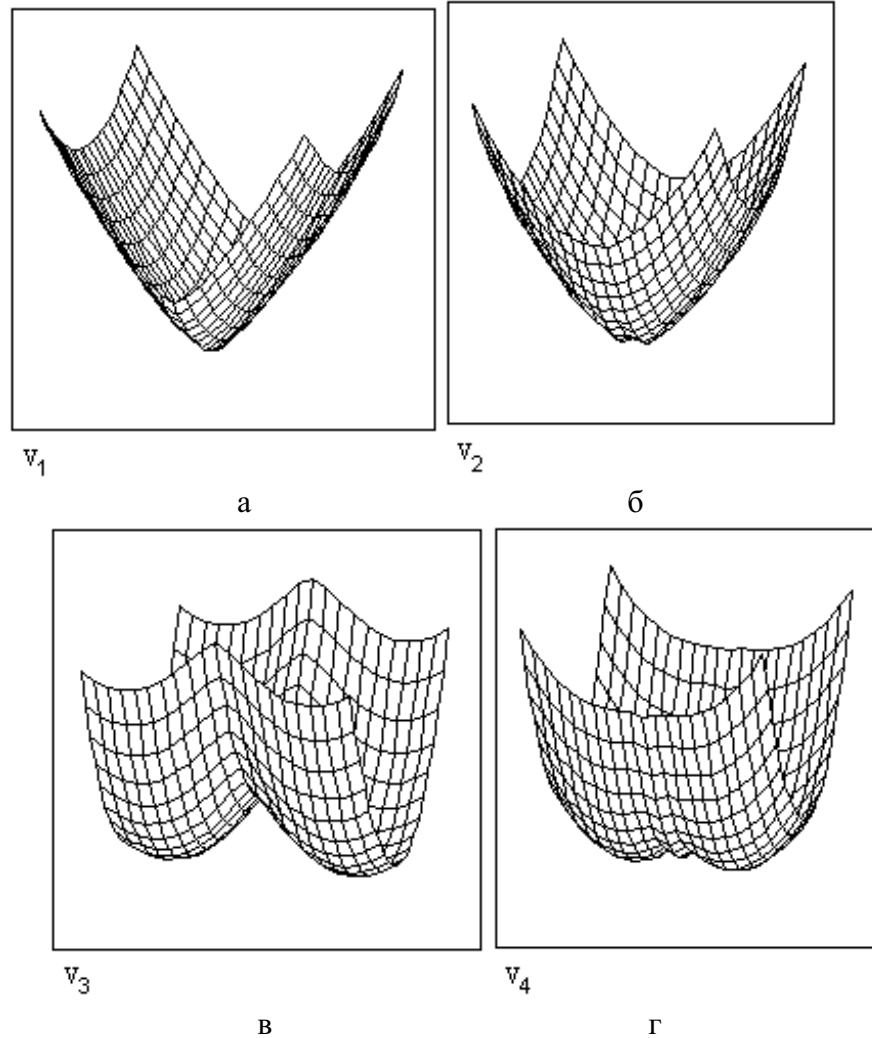


Рис. 5. Адіабатичний потенціал у ШК симетрії D_{6h}^4 (β -GaSe) при:
 $a - s = 2r_1, t = 2r_2$; $б - s = 2r_1, t = 2r_2 + 1$; $в - s = 2r_1 + 1, t = 2r_2$;
 $г - s = 2r_1 + 1, t = 2r_2 + 1$

З (4.5) впливають умови існування мінімумів адіабатичного потенціалу

$$\left(\frac{d}{\Omega_5}\right)^4 \geq (\varepsilon_+ - \varepsilon_-)^2, \quad (4.7)$$

$$\left(\frac{b}{\Omega_2}\right)^4 \geq (\varepsilon_+ - \varepsilon_-)^2. \quad (4.8)$$

Для розглянутого нами загального випадку умова існування мінімуму на вісі Q_2 зберігається, тоді як для вісі Q_5 відповідна умова набуває вигляду трансцендентного рівняння.

Зовнішні впливи, зокрема, інтеркаляції ШК, можуть змінювати співвідношення вібронних та силових постійних. При цьому іони кристалічної ґратки можуть переходити між положеннями, що відповідають різним мінімумам АП. Подібну зміну симетрії ґратки можна розглядати як фазовий перехід другого роду. Теоретико-груповий аналіз можливих

фазових переходів другого роду для кристалів просторової групи D_{6h}^4 вказує, що для них дозволені переходи до модифікацій C^1 , C_i^1 , C_2^2 , C_{2h}^1 , C_{2h}^2 , C_{2v}^1 , C_{2v}^2 , D_2^2 , D_{3d}^2 , D_{3d}^3 , D_{3h}^2 , D_{3h}^4 , C_{6h}^2 , C_{6h}^4 , D_6^6 . При цьому переходи $D_{6h}^4 \rightarrow C^1$, C_i^1 , C_2^2 , C_{2h}^1 , C_{2h}^2 , C_{2v}^1 , C_{2v}^2 , D_2^2 супроводжуються чотирикратним збільшенням об'єму елементарної комірки, при переходах до модифікацій D_{3d}^2 , D_{3d}^3 , D_{3h}^2 , D_{3h}^4 , C_{6h}^2 , C_{6h}^4 , D_6^6 об'єм елементарної комірки залишається незмінним. Цей висновок узгоджується з висновком щодо існування кількох різних типів дисторсій, кожному з яких відповідає певна просторова конфігурація іонів кристалічної ґратки.

6. Термодинамічний аналіз адіабатичного потенціалу

Для вибору з чотирьох можливих типів дисторсій таких, що будуть найімовірніше реалізуватися, проаналізуємо їх з погляду термодинаміки. Для цього розрахуємо термодинамічні функції для системи осциляторів з енергією

$$H = T + V_i(Q_1, Q_2, Q_3) = \frac{p^2}{2m} + \Omega_1^2 Q_1^2 + \Omega_2^2 Q_2^2 + \Omega_3^2 Q_3^2 + \varepsilon_i, \quad (5.1)$$

де T – кінетична енергія осцилятора. Використовуючи гамільтоніан (5.1), визначимо статистичну суму, а отже, і всі термодинамічні характеристики системи для різних значень температури, зокрема, вільну енергію, ентропію та внутрішню енергію. Результати розрахунків вільної енергії та ентропії для кожного з отриманих типів поверхонь [39] показані на рис. 6.

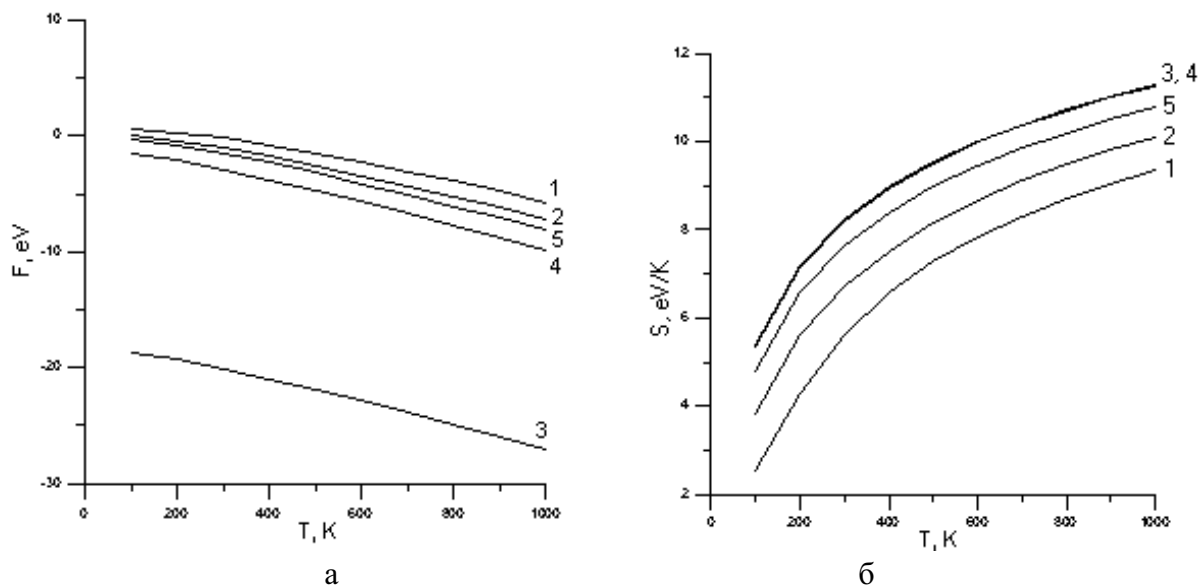


Рис. 6. Залежності вільної енергії (а) та ентропії (б) від температури для різних типів адіабатичного потенціалу. Криві 1,2,3,4 відповідають поверхням адіабатичного потенціалу на рис. 1, а, б, в, г. Крива 5 відповідає недеформованій ґратці

Як бачимо найімовірнішою, як з міркувань мінімум енергії, так і максимуму ентропії є подвійна яма, розташована згідно із (4.7), (4.8) вздовж вісі Q_2 – перпендикулярно до площини шарів.

Цей результат пояснює поляризаційний ефект у таких кристалах, який використовується для створення високоємних конденсаторів та акумуляторів. Розташування подвійної ями перпендикулярно до площини шарів вказує на те, що при інтеркаляції кристала додатним іоном або протоном він імовірно потрапить у неї. Захопивши електрон із шару, він цю

яму поглиблює і електрон знаходиться у стаціонарному локалізованому стані. Однак за рахунок тунелювання локалізація електрона можлива і в сусідній ямі, що призведе до поляризації, оскільки яма не симетрична. Зауважимо, що така поляризація є стабільною і приводить до акумуляторного ефекту. Однак сумарна поляризація дорівнює нулеві через рівноправність і однаковість обох ям. Однак при накладанні зовнішнього поля така рівноправність порушиться і створиться об'ємна поляризація. Таке явище використовується у створенні акумуляторів нового типу [40].

Висловлюю щирю подяку моєму батькові – проф. К.Д. Товстюку за обговорення, а також О.А. Бурому за роки цікавої співпраці.

1. Беленький Г.Л., Стопачинский В.Б. // УФН. – 1983. – **140**, Вып. 2 – С. 237.
2. Самойлович А.Г. Термодинамика и статистическая физика. – М., 1955. – С. 367.
3. Товстюк К.К. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1998. – № 57. – С. 85–88.
4. Товстюк К.К. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. – № 393. – С. 164–170.
5. Товстюк К.К. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1999. – № 382. – С. 78–81.
6. Isihara A. *Electron Correlations in two Dimensions // Solid State Physics.* – N.-Y., 1989. – Vol. 4. – 459 p.
7. Tovstyuk C.C. // *Molecular Physics Reports.* – 1999. – **23**. – P. 197–199.
8. Yoffe A.D. // *Festkorprobleme.* – 19773. – **13**. – P. 1–29.
9. Товстюк К.К. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 2002. – № 455. – С. 208–212.
10. Tovstyuk K.D., Tovstyuk C.C. *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage.* – 2002. – P. 629–632.
11. Глинка Н.Л. *Общая химия.* – Л., 1955. – 700 с.
12. Пат. 19630А Україна, МПК⁵ H01M4/04. Спосіб виготовлення електронної кераміки для потужних електродів / К.Д. Товстюк, К.К. Данилевич-Товстюк, Г.П. Кочетов, Г.І. Мандич. – №95010291; Заявл. 20.01.95; Опубл. 25.12.97, Бюл. № 6.
13. Пат. 20098А Україна, МПК⁶ H01M4/04. Спосіб виготовлення електродів для високопотужних акумуляторів / К.Д. Товстюк, К.К. Данилевич-Товстюк, Н.К. Товстюк. – № 94097071; Заявл. 27.09.94; Опубл. 25.12.97, Бюл. № 6.
14. Пат. 35175А Україна, МПК⁶ H01M4/04. Спосіб виготовлення нікель-кадмієвого акумулятора на основі субмікронної кераміки / К.Д. Товстюк, Г.П. Кочетов, К.К. Товстюк. – № 99084837; Заявл. 27.08.99; Опубл. 15.03.01, Бюл. № 2.
15. Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. – 1952. – **22**, В.2. – С. 471–474.
16. Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. – 1952. – **22**, В.2. – С. 475–486.
17. James A. Young, Kippel J.U. // *J.Chem. Phys.* – 1965. – **42**, № 1. – P. 357–364.
18. Смит Г., Вакабаяси Н. Фононы // *Динамические свойства твёрдых тел и жидкостей. Исследование методом рассеяния нейтронов.* – М., 1980. – С. 97–162.
19. Wakabayashi N., Smith H.G., Shanks R. // *Phys. Letters.* – 1974. – № 5. – A50. – P. 367–368.
20. Wakabayashi N., Smith H.G., Niclow R.N. // *Phys. Rev.* – 1975. – № 12. – B12. – P. 659–663.
21. Stirling W.G., Dorner B., Cheeke J.D.N., Revelli J. // *Solid State Communs.* – 1976. – **18**, № 7. – P. 931–933.
22. Jandl S., Brebner J.L., Levy F. // *J.Phys.C.* – 1977. – **10**, № 16. – P. 3039–3049.
23. Бурій О.А., Данилевич-Товстюк К.К. // УФЖ. – 1996. – № 5–6. – С. 565–568.
24. Данилевич-Товстюк К.К., Бурій О.А. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – № 326. – С. 115–117.

25. Gnatenko Yu.P., Zhirko Yu.I. // УФЖ. – 1997. – Т. 42. – № 2. – С. 185–190.
26. Савчин В.П., Стахира Й.М. // ФТП. – 1978. – 12, вып. 11. – С. 2137–2142.
27. Савчин В.П. // ФТП. – 1981. – 15, вып. 7. – С. 1430–1432.
28. Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. // УФЖ. – 1981. – 26, № 7. – С. 18–23.
29. Augelly V., Manfreditti G., Murri R., Vasenelli L. // Phys. Rev. B. – 1978. – P. 35–46.
30. Блецкан Д.И., Положинец Н.В., Ченур Д.В. // ФТП. – 1984. – 18, вып. 2. – С. 233–238.
31. Бурый О.А. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1999 – № 382. – С. 61–67.
32. Данилевич-Товстюк К.К., Берча Д.М. // ФТП. – 1981. – 15, № 6. – С. 1204–1206.
33. Lukiyanets V.A., Tovstyuk K.D., Boichuk V.V., Danilevich-Tovstyuk K.K. // Phys. Stat. Sol.(b). – 1984. – 124. – P. 693–698.
34. Buryi O.A., Tovstyuk C.C. // Proc. of the Second international school-conference “Physical problems in material science of semiconductors”. – Chernivtsi, 1997. – P. 169.
35. Nikiforov A.E., Shashkin S.Yu., Krotkii A.I. // Phys. Stat. Sol. – 1980. – Vol. B97, № 1. – P. 471.
36. Nikiforov A.E., Shashkin S.Yu., Krotkii A.I. // Phys. Stat. Sol. – 1980. – Vol. B98. – № 1. – P. 289–296.
37. Obert T., Bersucer I.B // Czech. J. Phys. – 1983. – Vol. B33. – P. 568–573.
38. Buryi O.A., Tovstyuk C.C. // Molecular physics reports. – 1999. – 23. – P. 143–144.
39. Бурый О.А., Товстюк К.К. // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. – 1998. – № 325. – С. 37–40.
40. Pat. N 5368957 USA, Int.Cl⁵H01M4/58. Energy storage device / I.D. Kozmik, K.D. Tovstjuk, Z.D. Kovalyuk, I.I. Grigortchak, E.G. Krigan, B.P. Bahmatyuk. – N 968183; Filed 29.10.92; Publ. 29.11.94.