

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

ВЕЛИЧКО Олег Володимирович



УДК 536.93; 536.96; 538.9

**ЗАСТОСУВАННЯ КВАНТОВИХ ҐРАТКОВИХ МОДЕЛЕЙ
ДЛЯ ОПИСУ СИСТЕМ З АДСОРБОВАНИМИ
ЧИ ІНТЕРКАЛЬОВАНИМИ ЧАСТИНКАМИ
ТА ОПТИЧНИХ ҐРАТОК**

01.04.07 — фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів — 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Науковий консультант: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Стасюк Ігор Васильович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України (м. Львів), головний науковий співробітник відділу квантової статистики.

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Височанський Юліан Миронович**, Ужгородський національний університет (м. Ужгород), директор Науково-дослідного інституту фізики і хімії твердого тіла;

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Товстюк Наталія Корніївна**, Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів), професор кафедри загальної фізики;

доктор фізико-математичних наук, професор **Ровенчак Андрій Адамович**, Львівський національний університет імені Івана Франка (м. Львів), професор кафедри теоретичної фізики.

Захист відбудеться 7 квітня 2021 р. о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:

79011, м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою:

79026, м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано 6 березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,
доктор фіз.-мат. наук



А.М. Швайка

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У сучасній фізиці конденсованих систем однією з центральних є проблема опису ґраткових систем зі сильними кореляціями, що зумовлюють багатство відповідних фазових діаграм у координатах температури й ефективних полів (хімпотенціалу, електричного поля, тиску, й т.п.). Багато незвичайних властивостей таких систем (фазове розшарування, поява (сегнето)впорядкованих фаз чи виникнення бозе-конденсату, і т.д.) можна пояснити тільки при правильному врахуванні сильних локальних кореляцій. Вельми ефективним засобом теоретичного дослідження таких систем є ґраткові моделі, що поєднують у собі простоту опису й належне відображення основних фізичних процесів, що відбуваються у згаданих системах. Нижче наведено приклади актуальних ґраткових систем, які досліджено у даній роботі.

Інтеркальований барієм чи літієм селенід індію може застосовуватись як твердотільний електрод, особливо у випадках, коли інтеркаляція можлива у широкому стехіометричному діапазоні, будучи, отже, добрим кандидатом для електродів при інтеркаляції. Наявність фотопровідності та фотоефекту в запірному шарі акумулятор з можливістю виникнення додаткової різниці потенціалів між електродами при освітленні. Зв'язок між фотоелектричними процесорами та електретним ефектом у інтеркальованих літієм селенідах галію та індію вивчено у роботі. Вимірювання температурних залежностей опору та діелектричної сприйнятливості у перпендикулярному до шарів напрямку, а також спектральної залежності фотоструму для інтеркальованих сегнетоелектриками (NaNO_2 , KNO_2) селенідів індію та галію виявили докорінні зміни під впливом інтеркаляції.

У даній області існує зовсім небагато теоретичних досліджень. Дослідження електронної структури та динаміки ґратки “з перших принципів” для чистого та інтеркальованого літієм селеніду індію встановило, що домішкова зона у інтеркальованих зразках знаходиться майже під самим краєм зони провідності. Баричні залежності структури кристалу $\gamma\text{-InSe}$, а також відповідні фононні частоти при тисках до 15 ГПа розраховано у роботі. Нижче нами досліджується ще одне незвичайне явище у інтеркальованих селенідах індію та галію – електретний ефект і пов'язані з ним температурні та концентраційні залежності діелектричних властивостей кристалів. Запропоновано мікроскопічну чотиристанову модель, здатну відтворити особливості термодинаміки згаданих сполук.

Чудовим зразком інтеркальованих сполук дещо іншого типу є анатаз (поліморф діоксиду титану), який є дуже зручним для дослідження у якості добре вивченого модельного матеріалу, що демонструє типові властивості електродів з оксидів перехідних металів. Незважаючи на те, що властивості інтеркальованого анатазу досить добре вивчені та навіть використовуються у виробництві, відсутня чітка картина мікроскопічних процесів, що лежать у їх основі. Однак, лише пов-

не пізнання механізмів, що відбуваються при інтеркаляції, дозволить ефективно використовувати властивості сполук цього класу.

У порівнянні з числом експериментальних досліджень інтеркальованого діоксиду титану список теоретичних праць у цьому напрямку виглядає досить коротким. Майже всі вони використовують ті чи інші методики числових розрахунків “з перших принципів”, часто вдало пояснюючи деякі виявлені факти, хоча ряд прогнозованих явищ експериментально не спостерігалися.

Вже в одній з перших таких робіт [A. Stashans et al., Phys. Rev. B, 1996, **53**, 159] теоретично підтверджено вищу здатність анатазу до інтеркаляції літію порівняно з рутилом, а також розраховано енергії адсорбції і встановлено, що одноелектронні привнесені літієм рівні розташуються у щілині між валентною і провідною зоною (стані Ti^{3+}).

Слід особливо звернути увагу на цикл робіт, започаткований у [M. V. Koudriachova et al., Phys. Rev. Lett., 2001, **86**, 1275], де методом моделювання з перших принципів вивчалися особливості інтеркаляції літію в рутил і анатаз з врахуванням як термодинамічних так і кінетичних ефектів. Зокрема, встановлено важливу роль сильних локальних деформацій ґратки та пружнього екранування міжлітієвих взаємодій, пояснено відсутність інтеркаляції у рутилі при кімнатній температурі (недоступність низкоенергетичних конфігурацій через високу анізотропію дифузії), рівновагу бідної та багатой фаз у літійованому анатазі, а також виявлено можливість існування у ньому фази $LiTiO_2$.

На жаль, відомо лише один квантово-статистичний опис діоксиду титану з допомогою псевдоспін-електронної моделі [T. Mysakovych, I. Stasyuk, J. Phys. Stud., 2007, **11**, 1327]. В даному випадку псевдоспіновий формалізм використано для опису підсистеми інтеркалянта (літію). Виявлено можливість фазових переходів зі зміною концентрації інтеркальованих іонів та суттєвим зростанням електростатичної ємності системи.

Модель Бозе-Хаббарда (БХ) [M.P.A. Fisher et al., Phys. Rev. B, 1989, **40**, 546] широко застосовується для опису термодинаміки та динаміки бозе-атомів у оптичних ґратках [M. Greiner et al., Nature, 2002, **415**, 39; *ibid.*, **419**, 51]. Важливою особливістю таких систем є фазовий перехід у фазу з бозе-конденсатом при дуже низьких температурах. В результаті система може перебувати або в нормальній (NO) фазі (при $T = 0$ – стан т.зв. мотивського діелектрика, MI), або в фазі, де є бозе-конденсат (надплинний стан, SF). Модель БХ використовується й у інших областях, де такий підхід є адекватним: в теорії явищ, пов'язаних з квантовою делокалізацією атомів H , адсорбованих на поверхні переходних металів [M. Nishijima et al., Surf. Sci. Rep., 2005, **57**, 113]; при описі квантової поверхні чи об'ємної дифузії легких частинок [P.D. Reilly et al., J. Chem. Phys., 1991, **95**, 8599] при дослідженні термодинаміки інтеркаляції домішкових атомів у кристалічних системах [T.S. Mysakovych et al., Ukr. J. Phys., 2010, **55**, 228]. Детальний аналіз

переходу в фазу з бозе-конденсатом в моделі БХ з двома локальними станами при переносі бозонів лише в збудженій зоні виконано у роботах [8, 9].

Модель БХ у границі жорстких бозонів теж належить до класу неергодичних. Однак, всі згадані проблеми легко вирішуються при використанні у розрахунках температурних (мацубарівських) ФГ [Т. Matsubara, Prog. Theor. Phys., 1955, **14**, 351] замість їх двочасових (зубарівських) аналогів (див., наприклад, методику розрахунку багаточасових кореляційних функцій [А.М. Shvaika, Condens. Matter Phys., 2006, **9**, 447]).

Актуальним також є опис, що враховує особливості перенесення бозе-атомів у оптичних ґратках з подвійними локальними потенціальними ямами [М. Albiez et al., Phys. Rev. Lett., 2005, **95**, 010402; I. Danshita et al., Phys. Rev. A, 2007, **76**, 043606]. Такі ґратки заслуговують уваги у зв'язку з можливостями легкого керування параметрами, що їх характеризують (такими, як енергія тунельного розщеплення в ямах). Інтерес становлять фазові діаграми, що визначають області існування різних фаз. В рамках теоретичного підходу важливо також дослідити відмінні від оптичних ґраток можливості застосування отриманих результатів.

Двовимірна гексагональна вуглецева структура, відома як графен, має унікальні фізичні властивості, поява яких викликана т. зв. діраківським енергетичним спектром електронів провідності. Тому вивченню термодинаміки і енергетичного спектру бозе- (а також фермі-) атомів у оптичних ґратках типу графену надається значна увага. До важливих проблем належить, зокрема, дослідження впливу згаданої особливості енергетичного спектру на картину фазових переходів у системі ультра-холодних атомів. Для такої системи нами запропоновано підхід, що ґрунтується на псевдоспіновому формалізмі і використанні методики функцій Гріна при обчисленні спектральних густин. Він дозволяє розрахувати зонну структуру і одночастинкові спектральні густини та дослідити їх залежності від розміщення рівня хімічного потенціалу бозе-частинок відносно зонного спектру, величини різниці одновузлових енергій та температури.

Сучасні дослідження релаксаційних явищ у сегнетовій солі під дією поперечного електричного поля [L. Kalisz et al., Solid State Commun., 1994, **89**, 393; В. Fugiel, Physica B, 2003, **325**, 256] демонструють зменшення спонтанної поляризації після прикладання електричного поля впоперек до сегнетоосі, а також одночасне звуження температурної області існування сегнетофази та зростання часів релаксації. Стандартна модель Міцуй неспроможна пояснити цей ефект, оскільки передбачає впорядкування лише вздовж однієї (сегнетоактивної) осі. Нами вперше запропоновано розширення моделі Міцуй шляхом подвоєння числа підґраток і просторової орієнтації ефективних диполів, яке здатне описати згадані релаксаційні явища та інші експериментальні факти для кристалів даного типу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України,

із науковою тематикою якого пов'язаний вибраний напрямок досліджень. Представлені у дисертації результати отримані згідно з планами робіт у рамках бюджетних тем НАН України “Розробка сучасних теоретичних методів та їх застосування до вивчення властивостей конденсованих систем” (2002–2006 рр., номер держреєстрації 0102U001794), “Розвиток аналітичних методів теорії енергетичного спектру та динаміки сильноскорельованих систем частинок” (2005–2007 рр., номер держреєстрації 0105U002085), “Розвиток і застосування методів аналітичної теорії та комп'ютерного експерименту для опису явищ переносу в іон-електронних системах” (2007–2011 рр., номер держреєстрації 0107U002081), “Моделювання фізичних властивостей квантових ґраткових систем з багаточастинковими кореляціями” (2008–2012 рр., номер держреєстрації 0108U001154), “Квантові багаточастинкові ґраткові системи: динамічний відгук і ефекти сильних кореляцій” (2013–2017 рр., номер держреєстрації 0112U007761), “Сильні кореляції і конкуренції взаємодій у класичних і квантових ґраткових системах різної вимірності”, цільової програми ВФА НАН України “Багатомасштабність і структурна складність конденсованої речовини: теорія і застосування” (2012–2016 рр.), а також проекту Державного фонду фундаментальних досліджень “Розробка сучасних теоретичних методів та їх застосування до вивчення властивостей конденсованих систем” (2002–2006 рр., номер держреєстрації 0102U001794) і держбюджетної НДР університету “Львівська політехніка” під назвою “Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії” (шифр НДР: ФПМ).

Мета і завдання дослідження. *Метою дисертаційної роботи є розвиток уніфікованого (зі застосуванням проєкційних операторів Хаббарда) мікроскопічного опису сильноскорельованих ґраткових систем у рамках квантових ґраткових моделей і дослідження на цій основі їх термодинамічних і динамічних властивостей під дією ефективних зовнішніх полів та інших параметрів. Для досягнення даної мети у роботі необхідно було розв'язати наступні завдання:*

1. Розробка модифікації моделі Блюма–Емері–Гріффітса для опису систем з локальними орієнтаційними станами (як інтеркальованих шаруватих кристалів, так і сегнетоелектриків сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$).
2. Розширення періодичної моделі Андерсона для дослідження впливу електронної структури складних інтеркальованих частинок на електронний спектр стадійно впорядкованої інтеркальованої шаруватої системи.
3. Дослідження двостанової моделі Бозе–Хаббарда в границі жорстких бозонів в наближенні хаотичних фаз, та розширення даної моделі для врахування збуджень фононного типу й появи модуляції ґратки.
4. Аналіз неергодичних ефектів у рамках даної моделі за допомогою температурних функцій Гріна в наближенні хаотичних фаз.

Об'єктом дослідження дисертаційної роботи є сильноскорельовані ґраткові системи (як традиційні кристали, так і оптичні ґратки) з особливостями переносу чи впорядкування локальних елементів структури (інтеркалянт, атоми в оптичних ґратках, іонні групи). *Предмет дослідження* — вплив багаточастинкових взаємодій та кореляцій, а також ефективних полів й інших параметрів на динаміку і термодинаміку таких систем.

Методи дослідження. Термодинамічні характеристики досліджуваних систем здебільшого розраховано у наближенні середнього поля з врахуванням, однак, сильних кореляцій ще на етапі формулювання моделі. Динамічні характеристики систем розраховано здебільшого у рамках наближення хаотичних фаз для двочасових функцій Гріна, окрім дослідження неергодичного вкладу, де використано температурні функції Гріна. Аналіз термодинамічної стійкості системи виконано з умови мінімізації великого термодинамічного потенціалу для відповідних термодинамічних змінних, оскільки аналіз розбіжності визначника функцій Гріна не дозволяє описати фазові переходи першого роду.

Наукова новизна одержаних результатів. У рамках модифікованої моделі Блюма–Емері–Гріффітса вперше якісно описано виникнення електретного ефекту в інтеркальованих нікелем шаруватих кристалах сімейства GaSe та InSe.

Вперше проведено симетрійний аналіз інтеркальованого літієм анатазу й показано, що впорядкування літію пов'язано з виникненням деформації в системі; в рамках ґраткової моделі вперше продемонстровано нестійкість такої системи щодо фазового розшарування на бідну та багату літієм фази.

В рамках двостанової моделі Бозе–Хаббарда вперше досліджено появу збуджень фононного типу й можливість появи модуляції в системі та їх вплив на бозе-конденсацію і динамічні характеристики системи.

Вперше запропоновано деформовну модель Блюма–Емері–Гріффітса для опису деформаційних ефектів у сегнетоелектрику сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та отримано добру кількісну збіжність з експериментальними результатами.

Вперше проведено симетрійний аналіз і сформульовано розширену модель Міцуї, яка дозволяє вивчати як сегнетовпорядкування, так і вплив зовнішнього електричного поля у довільних напрямках, що дозволило пояснити експерименти з прикладанням поперечного поля до кристалів типу сегнетової солі.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано модель типу лад-безлад, що враховує впорядкування локальних квазідиполів, викликане перерозподілом атомів інтеркалянта між неполярними та полярними позиціями, здатна описати виражений електретний ефект у інтеркальованих нікелем селенідах індію та галію. Відтворюється також пікоподібна структура температурних залежностей діелектричної проникливості інтеркальованих зразків.

Запропоновано модельний опис інтеркальованого літієм анатазу, для якого характерне співіснування багатой та бідної на літій фаз. Симетрійним аналізом

встановлено можливість виникнення внутрішнього п'єзоефекту (деформація ґратки поєднується з впорядкуванням антисегнетоелектричного типу). Аналіз основного стану системи дозволив встановити значення модельних параметрів, що відповідають літійованому анатазу. Встановлено можливість фазового розшарування на бідну та багату фази.

Виникнення стадійного впорядкування в шаруватих кристалах веде до радикальної перебудови спектру електронних збуджень. Зокрема, виникають додаткові гілки спектру, сумарне число яких рівне числу шарів у пакеті. При цьому вигляд залежності кривих дисперсії від поперечних компонент хвильового вектора залишається незмінним, тоді як кожна крива дисперсії у випадку поздовжньої складової хвильового вектора демонструє індивідуальну поведінку, оскільки відповідає певному розв'язку рівняння для електронного спектру пакету.

Незважаючи на достатньо спрощений підхід, отриманий аналітичний опис інтеркальованої шаруватої системи з пакетним впорядкуванням дозволив дослідити зміни її електронних властивостей під дією інтеркаляції. Модель, на якій ґрунтуються розрахунки, є спрощеним варіантом періодичної моделі Андерсона. Електронні кореляції, що формують структуру домішкового енергетичного спектру, враховані шляхом постулювання форми локальної (локаторної) функції Гріна. Використано два наближення: однорівневу модель та модель з розширеним рівнем, яка враховує ефекти загасання. Основна перебудова електрично енергетичного спектру та відповідної густини станів зводиться до появи домішкової зони біля дна основної. При достатній віддаленості від основної, домішкова зона вироджується у домішковий рівень, тоді як при зближенні відбувається гібридизація зон з перебудовою відповідного краю основної зони.

Досліджено бозе-конденсацію в моделі Бозе–Хаббарда з двома локальними станами при переносі бозонів лише у збудженій зоні. З метою врахування неергодичності одночастинкову спектральну густину отримано в наближенні хаотичних фаз за допомогою температурних бозонних функцій Гріна. Неергодичний внесок до функції розподілу частинок за імпульсом (пов'язаний зі статичними флуктуаціями густини) суттєво наростає і стає співмірним з ергодичною частиною в надплинній фазі біля трикритичної точки.

Досліджено зонний спектр бозе-атомів у двовимірних гексагональних оптичних ґратках із структурою типу графену. У наближенні хаотичних фаз розраховано для нормальної фази закони дисперсії в зонах та одночастинкові спектральні густини. Для ґратки з енергетично еквівалентними вузлами отримано температурно залежний безщільний спектр з точками Дірака на краю зони Бріллюена. Хімічний потенціал розташований у цьому випадку поза дозволеною енергетичною зоною. При відмінності між енергіями частинок на вузлах різних підґраток, коли виникає щільна у спектрі, хімічний потенціал може перебувати між підзонами. У такому разі має місце значна перебудова зонного спектру. Визначено

частотні залежності одночастинкових спектральних густин для обидвох підґраток в залежності від розміщення рівня хімічного потенціалу, величини щілини у зонному спектрі та температури.

Продемонстровано появу нестійкості у системі квантових частинок, які описуються двостановою моделлю Бозе–Хаббарда, відносно появи бозе-конденсату та/або модуляції «зміщень». Показано, що у системі залежно від співвідношення між енергією збудженого стану та параметром взаємодії зміщень виникає стан з модульованим (з подвоєнням періоду ґратки) або однорідним зміщенням частинок. Проаналізовано умови виникнення фази з бозе-конденсатом. Досліджено поведінку параметрів порядку й побудовано фазові діаграми системи як аналітично (для основного стану), так і числовими методами (при ненульовій температурі). Встановлено, що фаза суперсолід є одним з можливих метастабільних станів, але вона не є термодинамічно стійкою. Натомість реалізуються фазові переходи між нормальною і модульованою фазами, які можуть бути як 1-го так і 2-го роду. Фаза з бозе-конденсатом, при її появі, є проміжною між ними.

Для опису фазових переходів та діелектричних властивостей сегнетової солі запропоновано чотирипідґраткову модифікацію моделі Міцуї, яка враховує симетрійні особливості ґратки та просторову орієнтацію ефективних диполів, пов'язаних з асиметричними структурними групами. Вивчено вплив поперечного електричного поля на поляризацію, зсув точок фазових переходів та аномалії діелектричної сприйнятливості.

Особистий внесок здобувача. В усіх роботах (включно з відповідними розділами монографій [1, 2]) здобувач приймав активну участь на всіх етапах виконання теоретичних досліджень, включаючи постановку завдання, вибір методів, виконання як аналітичних так і, особливо, числових розрахунків, обробці отриманих результатів та формулюванні висновків.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на: VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (Lviv, Ukraine, 2006); Ferroelectric thin film days (2006) and 4th French and Ukrainian meeting on ferroelectricity (Amiens, France, 2006); Фізика і технологія тонких плівок і наносистем, Матеріали XI Міжнародної конференції МКФТТПН-XI (Івано-Франківськ, Україна, 2007); the 9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity RCBJSF-9 (Vilnius, Lithuania, 2008); The 3-rd Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications” (Lviv, Ukraine, 2009); XXX International School on Ferroelectrics Physics (Przesieka, Poland, 2009); 2-nd International seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems” (Uzhgorod, Ukraine, 2009); The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, (Yokohama, Japan, 2010); VII міжнародна школа-конференція “Актуальні проблеми фізики напівпровідників” (Дрогобич, Україна, 2010); The 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO 36 (Lviv, Ukraine, 2011); The 3rd Internati-

onal Conference “Quantum Electrodynamics and Statistical Physics” (Kharkov, Ukraine, 2011); The 4th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications” (Lviv, Ukraine, 2012); International Conference “Problems of theoretical physics” (Kyiv, Ukraine, 2012); VIII International school-conference “Actual problems of semiconductor physics” (Drohobych, Ukraine, 2013); the VI International Conference “Physics of disordered systems” (2013, Lviv, Ukraine); XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2015); International research and practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Lviv, Ukraine, 2015); Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15) (Львів, Україна, 2015); IX International conference “Topical problems of semiconductor physics” (Truskavets, Ukraine, 2016); The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 2016); Bogolyubov Conference “Problems of Theoretical Physics” (Kyiv, Ukraine, 2016); Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th International Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17 and The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17 (Lviv & Yaremche, Ukraine, 2017); V Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (Uzhhorod, Ukraine, 2018); The 5-th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications” (Lviv, Ukraine, 2019), а також на семінарах в ІФКС НАН України.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 2 монографії, 15 статей у фахових наукових виданнях (статті [3–5, 7–10, 15–17] належать до третього квартилю за SCImago, тобто загальне їх число еквівалентне 25) і 22 тез міжнародних конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається із переліку умовних скорочень, вступу, 7 розділів основної частини, загальних висновків, списку використаних джерел з 230 найменувань, 7 додатків і містить 76 рисунків. Робота викладена на 228 сторінках (зі списком використаних джерел і додатками — 267 сторінок).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** з'ясовано актуальність, сформульовано мету і завдання дослідження, відзначено його наукову новизну і практичне значення, визначено особистий внесок здобувача, наведено інформацію про апробацію результатів дисертації.

У **першому розділі** наведено короткий огляд літератури щодо досліджуваних систем, де вказано як їх практичне застосування та фізичні особливості, так і перераховано найважливіші теоретичні підходи щодо їх опису, а також перераховано наявні труднощі та нерозв'язані проблеми.

Шаруваті напівпровідники досліджуються уже на протязі багатьох років. Селеніди галію та індію викликають значний інтерес через можливість потенційного застосування, зокрема, в якості можливого матеріалу для катодів твердотільних мікроаккумуляторів. Цьому сприяє особлива риса даних кристалів – легкість інтеркаляції атомів літію в простір між шарами без помітного збільшення об’єму. У даній області існує зовсім небагато теоретичних досліджень. Дослідження електронної структури та динаміки ґратки “з перших принципів” для чистого та інтеркальованого літієм селеніду індію встановило, що домішкова зона у інтеркальованих зразках знаходиться майже під самим краєм зони провідності [P. Gomes da Costa et al., *Phys. Rev. B*, 1991, **43**, 7066; M. Balkanski et al., *Phys. Status Solidi B*, 1996, **194**, 175]. Баричні залежності структури кристалу γ -InSe, а також відповідні фононні частоти при тисках до 15 ГПа розраховано у роботі [К.З. Руцанский, *Физ. тверд. тела*, 2004, **46**, 177].

У порівнянні з числом експериментальних досліджень інтеркальованого діоксиду титану список теоретичних праць у цьому напрямку виглядає досить коротким. Майже всі вони використовують ті чи інші методики числових розрахунків “з перших принципів”, часто вдало пояснюючи деякі виявлені факти, хоча ряд прогнозованих явищ експериментально не спостерігалися.

Шаруваті напівпровідники селеніди галію та індію [E. Mooser and M. Schlüter, *Nuovo Cimento B*, 1973, **18**, 164] викликають значний інтерес через можливість потенційного застосування в приладах з нелінійною оптикою, сонячних батареях, високочутливих датчиках інфрачервоного випромінювання і тиску, у тензометрії, а також як твердотільні електрогенератори. Існує методика стадійного впорядкування матеріалу-господаря (в даному випадку, монохалкогенідів індію та селену) з метою покращення входження іонів інтеркалянта в матрицю чи створення принципової можливості проникнення навіть великих молекулярних груп типу оліго-диметиламіно-метакрилату [S. A. Safran, *Solid State Physics*, Academic Press, 1987, vol. 40, 183]. Для цього монокристал інтеркалюють нітритом натрію, а потім деінтеркалюють його. В результаті настає стадійне впорядкування перпендикулярно до шарів зі значним збільшенням відстані між пакетами (у випадку, що був реалізований у [I.I. Grygorchak et al., *J. Surf. Phys. Eng.*, 2012, **10**, 256], число шарів у пакеті в основному дорівнювало трьом). Навіть без інтеркаляції властивості такого кристала помітно змінюються.

Модель Бозе–Хаббарда (БХ) широко застосовується для опису термодинаміки та динаміки бозе-атомів у оптичних ґратках. Важливою особливістю таких систем є фазовий перехід у фазу з бозе-конденсатом при дуже низьких температурах. В результаті система може перебувати або в нормальній (NO) фазі (при $T = 0$ — стан т.зв. мотівського діелектрика, MI), або в фазі, де є бозе-конденсат (надплинний стан, SF). Модель БХ використовується й у інших областях, де такий підхід є адекватним: в теорії явищ, пов’язаних з квантовою делокалізацією ато-

мів H , адсорбованих на поверхні переходних металів; при описі квантової поверхні чи об'ємної дифузії легких частинок; при дослідженні термодинаміки інтеркаляції домішкових атомів у кристалічних системах. Граничний перехід $U \rightarrow \infty$, який відповідає т. зв. жорстким бозонам (з обмеженням на числа заповнення $n_i \leq 1$), звужує область застосування теорії до ділянок в околі точок дотику (при $T = 0$) куполів [I.V. Stasyuk, T.S. Mysakovych, *Condens. Matter Phys.*, 2009, **12**, 539]. Тим не менше, модель жорстких бозонів достатньо широко використовується при описі бозе-конденсації в оптичних ґратках (див. [K. Sengupta et al., *Phys. Rev. A*, 2007, **75**, 063625]). Разом з тим, така модель має свою область застосування в теорії іонних провідників, систем інтеркальованих чи адсорбованих (на кристалічних поверхнях) частинок, а також при описі локально-зв'язаних електронних пар у теорії високотемпературних надпровідників.

У дослідженні та описі поведінки ультрахолодних бозе-атомів у двовимірних оптичних ґратках з гексагональною структурою поєдналися два важливі напрямки сучасної квантової фізики. З одного боку, в оптичних ґратках відбуваються фазові переходи у підсистемі бозонів, пов'язані з їх бозе-конденсацією; можуть також виникати нові фази особливого типу. Інтерес до таких об'єктів зумовлений ще й тим, що ряд явищ фізики конденсованого стану та систем з сильними кореляціями частинок можуть бути відтворені шляхом розгляду поведінки атомів, поміщених в оптичні ґратки. З другого боку, предметом особливої уваги є останнім часом двовимірна гексагональна вуглецева структура, відома як графен. Вона має унікальні фізичні властивості, поява яких викликана т. зв. діраківським енергетичним спектром електронів провідності (лінійним законом дисперсії в області К-точок зони Бріллюена). Тому вивченню термодинаміки і енергетичного спектру бозе- (а також фермі-) атомів у оптичних ґратках типу графену надається значна увага. До важливих проблем належить, зокрема, дослідження впливу згаданої особливості енергетичного спектру на картину фазових переходів у системі ультра-холодних атомів. Цікавою є і зворотна задача, яка стосується змін у структурі спектру при переходах від одних фаз до інших.

Ґраткові моделі відіграють важливу роль інструмента статистичної фізики для дослідження нових об'єктів і явищ, особливо у царині фізики твердого тіла. Прості (на перший погляд) квантові ґраткові моделі часто демонструють багатство фазових станів і заплутані фазові діаграми. Як добре відомий приклад, можна згадати опис термодинаміки й вивчення фазових переходів типу лад-безлад у кристалах з локально ангармонічними структурними елементами за допомогою квантових ґраткових моделей. Локальні ангармонічні потенціали з багатою формою є досить поширеними. Різні локалізації частинок (конфігурації структурних елементів) у них відображаються відповідними квантовими станами. Для систем з двоємними локальними потенціалами (наприклад, кристали з водневими зв'язками) такий підхід веде до поперечної моделі Ізінга (відомої в те-

орії сегнетоелектриків як модель де Жена). У випадку триямного симетричного потенціалу таку систему описує ґраткова модель Блюма–Емері–Гріффітса (БЕГ). Цю модель можна застосувати для вивчення кристалів сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (з можливим частковим заміщенням $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ і $\text{S} \rightarrow \text{Se}$, див. [Yu.M. Vysochanskii et al., *Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals*, Vilnius University Publishing House, Vilnius, 2006]), що є гарним прикладом систем з ангармонічними локальними потенціалами.

У **другому розділі** розроблено чотиристанову мікроскопічну модель для пояснення електретного ефекту в селенідах індію та галію внаслідок впорядкування локальних квазі-диполів, викликаного перерозподілом інтеркальованих атомів нікелю між неполярною та полярними позиціями. Модель відтворює спостережувані на експерименті пікоподібну залежність величини електретного ефекту від концентрації та температурну поведінку діелектричної проникливості.

Найімовірнішою причиною поляризації кристалу є впорядкування локальних квазідиполів, викликане перерозподілом атомів інтеркалянта між неполярними октаедричними та полярними тетраедричними позиціями. Запропонована модель типу лад-безлад, що використовує такий підхід, здатна відтворити як особливості концентраційної залежності величини електретної напруги, так і температурну поведінку проникливості. Модель також враховує присутність внутрішнього ефективного поля, що стабілізує впорядковану фазу. Це поле виникає завдяки перерозподілу та “заморожуванню” внутрішніх дефектів та зарядів кристалу.

При певних значеннях параметрів моделі та температури існує можливість пройти крізь три фази при зростанні хімпотенціалу (Рис. 1). Тут і надалі всі параметри взаємодії, температура, хімпотенціал та ефективне поле h , присутні на рисунках, подані у безрозмірних одиницях, отриманих нормуванням на суму $V + J$. Значення цієї суми оцінено у приблизно $V + J = 0.2$ еВ (таким чином, безрозмірній температурі $T = 0.1$ відповідає приблизно 200 К). Приймаючи значення дипольного моменту як $d = 0.5 \text{ \AA} \cdot 2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cong 5 \text{ D}$, можна оцінити напруженість ефективного поля $E = (V + J)h/d$, так що безрозмірне значення $h = 0.01$ відповідає $E = 20$ МВ/м. Якщо припустити, що електретна напруга пропорційна до значення спонтанної поляризації, а концентрація інтеркалянта лінійно залежить від хімпотенціалу, то стрибки поляризації (Рис. 1) вельми нагадують згадану раніше пікоподібну поведінку напруги при зміні концентрації. Безрозмірна поляризація σ пов’язана зі справжньою поляризацією як $P = (d/v_c)\sigma = 0.23 \text{ (Кл/м}^2\text{)} \sigma$, де $v_c = 7 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ – об’єм на формульну одиницю.

Згідно стандартного означення, поперечна діелектрична сприйнятливості рівна $\chi_{\perp} = \partial P / \partial E$; наші результати представлені для сприйнятливості $\tilde{\chi}_{\perp} = \partial \sigma / \partial h$, пов’язаної зі стандартною як $\chi_{\perp} = \frac{d^2}{\varepsilon_0 v_c (V + J)} \tilde{\chi}_{\perp} \cong 15 \tilde{\chi}_{\perp}$, де ε_0 – діелектрична проникливість вакууму. Температурна залежність діелектричної сприйнятливості демонструє піки (Рис. 2), коли система проходить повз лінії критичних

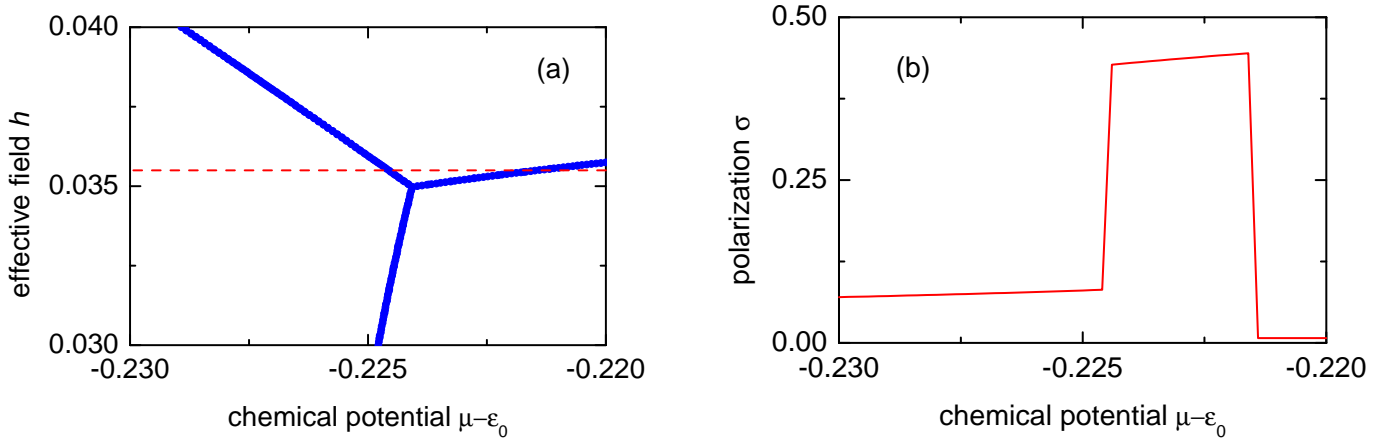


Рис. 1. Деформація фазової діаграми (a) при збільшенні температури дозволяє отримати стрибкоподібну поведінку поляризації (b) внаслідок проходження через три стани при зміні хімпотенціалу (пунктирна лінія на фазовій діаграмі (a)) при $\Theta = 0.19$, $\Delta = -0.03$, $V = 0.8$, $J = 0.2$, $U = 0.2$.

точок. Така поведінка відповідає представленим раніше експериментальним результатам для діелектричної проникливості. Піки на температурній залежності сприйнятливості з'являються і у випадку, коли вихідною точкою служить полярна фаза "2", і неполярна фаза "3" (Рис. 2).

У **третьому розділі** проаналізовано дві властивості інтеркальованого літієм анатазу: співіснування бідної та багатой фаз та дві можливі локалізації іонів літію в кисневих октаедрах. Остання з них передбачає можливість (анти)полярного впорядкування, що виходить поза рамки звичайної моделі типу граткового газу, яка добре описує фазове розшарування. Отже, довелося використати модель типу БЕГ, яка враховує як вклади типу частинка-частинка, так і диполь-дипольні.

Іншою менш очевидною особливістю даної сполуки є викликана інтеркаляцією деформація гратки: у багатой на літій фазі симетрія нижча ніж у анатазу

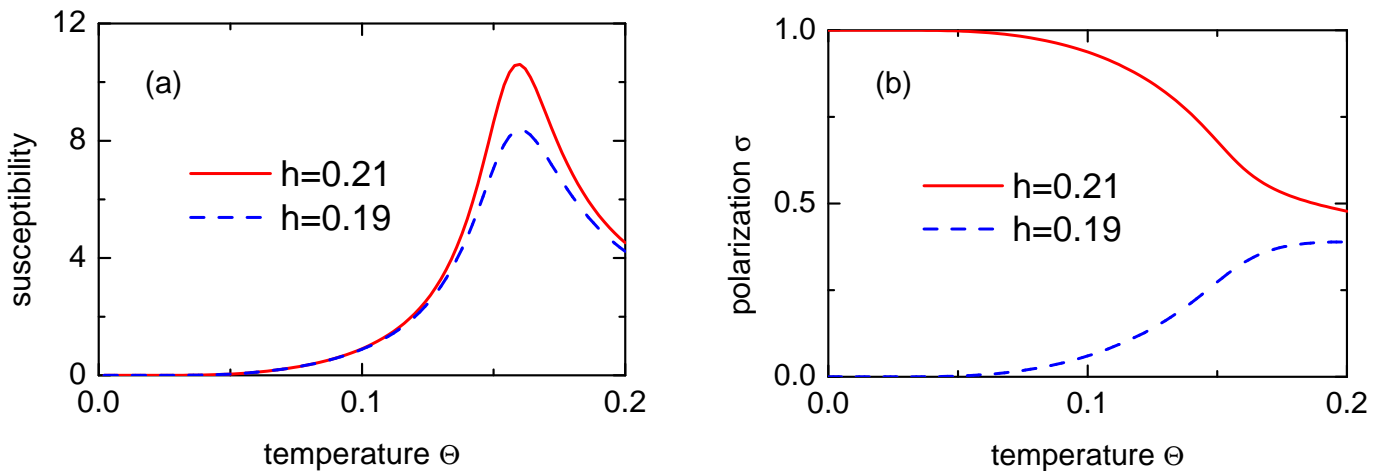


Рис. 2. Температурні залежності сприйнятливості $\tilde{\chi}$ (a) та поляризації (b), що починаються у полярній ($h = 0.21$) та неполярній ($h = 0.19$) заселених фазах, при $\mu = -0.4$, $\Delta = -0.1$, $V = 0.8$, $J = 0.7$, $U = 0.2$.

(осі a і b стають нееквівалентними), що спричиняє переважну заселеність однієї з позицій у згаданих парах, з її антипаралельною орієнтацією у сусідніх октаєдрах (тобто, різних підгратках). Проведений нами симетрійний аналіз пояснює це явище можливістю внутрішнього п'єзоефекту: і деформація у площині ab , і поява ефективного внутрішнього антипаралельного поля (яке викликає впорядкування антисегнетоелектричного типу на зразок моделі Міцуї) належать обоє до того самого незвідного представлення вихідної високосиметричної фази анатазу, а, отже, описуються спільним параметром порядку. Таким чином, збільшення вмісту інтеркалянта веде до фазового переходу з одночасними стрибками середньої заселеності та антиполяризації (останній супроводжується стрибком діелектричної сприйнятливості), що підтверджено аналізом в рамках розкладу Ландау.

Як показано в дисертації, у найбільш загальному випадку (рис. 3) ФД містить порожній, наполовину заповнений та цілком заповнений стани (що відрізняються наявністю і напрямком поляризації та заселеністю підграток). Оскільки модель двопідграткова, то, на відміну від аналогічної ФД для моделі БЕГ, порожня та цілком заповнені полярні фази розділені специфічними для даної системи наполовину заповненими фазами та неполярною заповненою фазою. Слід звернути увагу, що внаслідок згаданого раніше виключення станів 2, 4 і 8, симетричною до фази $|\uparrow 0\rangle$ є фаза $|0\downarrow\rangle$. У зображеному випадку можливі як переходи між порожньою та наполовину заповненими фазами, так (при малих значеннях поля) і між порожньою та цілком заповненою фазами. Оскільки при відсутності поля має місце саме останній ФП, даний випадок не відповідає ситуації у літійованому анатазі, де досягаються лише фази з половинним заповненням.

Співіснуванню бідної та багатой на літій фаз в літійованому анатазі відповідає ФД (рис. 4). У всьому діапазоні значень зовнішнього електричного поля h

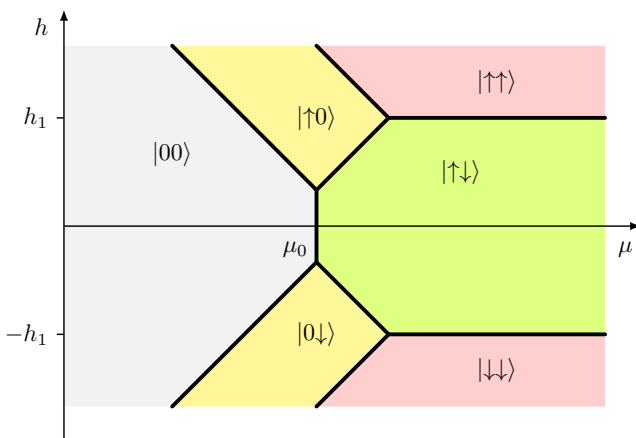


Рис. 3. Найбільш загальний вигляд фазової діаграми основного стану: існування проміжних фаз з половинним заповненням, можливість прямого фазового переходу між порожнім та цілком заповненими станами.

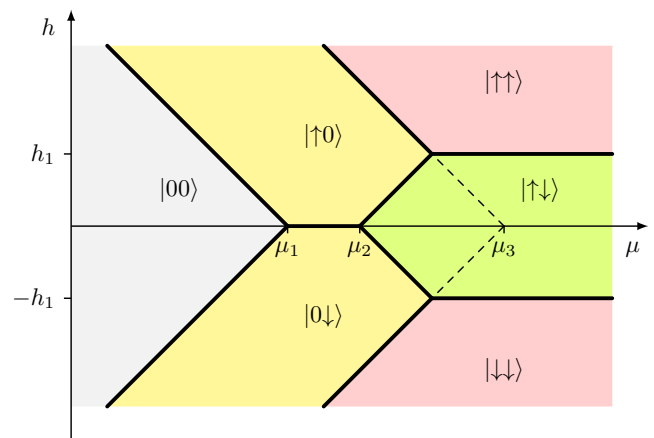


Рис. 4. Фазова діаграма основного стану з фазовим переходом між порожньою фазою та фазами з половинним заповненням (аналог переходу між бідною та багатой на літій фазами в літійованому анатазі).

(зокрема, і при його відсутності) відбувається лише ФП (в режимі $n = \text{const}$ — фазове розшарування) між порожньою та наполовину заповненою фазами.

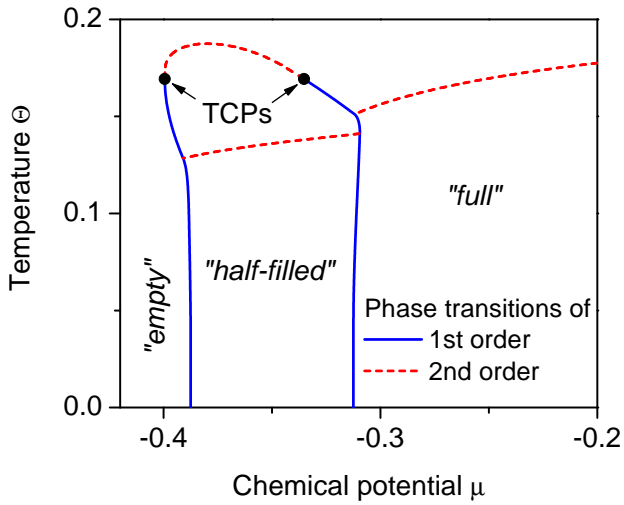


Рис. 5. Фазова діаграма μ - Θ при відсутності електричного поля. Решта модельних параметрів приймають такі значення: $W_{++} = 1$, $W_{+-} = 1.5$, $W_{--} = 0.2$, $W_{-+} = 0.3$, $k_{\Delta} = 0.05$, $\tilde{\sigma} = 0$. Назви фаз (“порожня”, “напівзаповнена” і “заповнена”) дещо умовні, оскільки відповідають основному стану. На лінії фазових переходів, що обмежує “напівзаповнену” фазу згори, розташовані дві трикритичні точки (TCP).

Згори ця фаза обмежена лінією фазових переходів із зануленням n_- . Дві трикритичні точки відмежовують вершину цієї кривої, де рід фазових переходів змінюється з першого на другий. “Заповнена” фаза теж завершується лінією фазових переходів другого роду, при яких $\eta_- \rightarrow 0$.

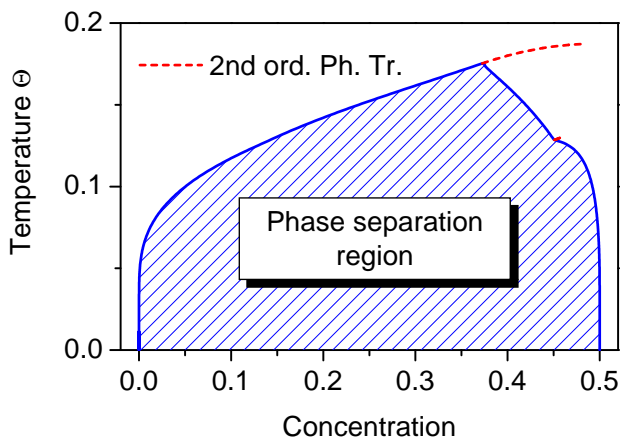


Рис. 6. Діаграма фазового розшарування на “бідну” ($n_+ = 0$) та “багату” ($n_+ = 0.5$) фази в режимі $n_+ = \text{const}$ ($W_{++} = 1$, $W_{+-} = 1.5$, $W_{--} = 0.2$, $W_{-+} = 0.3$, $k_{\Delta} = 0.05$, $\tilde{\sigma} = 0$).

Проаналізуємо фазову діаграму системи за відсутності зовнішнього електричного поля h (рис. 5). При низьких температурах у повній відповідності з фазовою діаграмою основного стану на рис. 4 існують три фази: “порожня”, “напівзаповнена” і “заповнена” (за рахунок температурного розмиття назви відповідають дійсності лише при низьких температурах). При високих температурах у всьому діапазоні хімічного потенціалу існує лише “порожня” фаза, в якій усі ПП окрім n_+ рівні нулю, а концентрація змінюється неперервно.

Найскладнішою є поведінка ПП в “напівзаповненій” фазі. Зростання температури веде до придушення диполь-дипольного впорядкування та повного його зникнення на лінії фазових переходів другого роду всередині “напівзаповненої” фази.

Згори ця фаза обмежена лінією фазових переходів із зануленням n_- . Дві трикритичні точки відмежовують вершину цієї кривої, де рід фазових переходів змінюється з першого на другий. “Заповнена” фаза теж завершується лінією фазових переходів другого роду, при яких $\eta_- \rightarrow 0$.

Аналіз похідних від параметрів порядку по спряжених до них “ефективних полях” показує, що у “напівзаповненій” фазі при зростанні температури (хімпотенціалу) можлива розбіжність діелектричної проникливості системи та її пружного модуля. В області фазового переходу/розшарування “порожня”–“напівзаповнена” фази спостерігається пікоподібна поведінка диференційної ємності системи.

Оскільки в режимі фіксованого хімпотенціалу ($\mu = \text{const}$) на фазовій діаграмі μ - Θ (рис. 5) “порожня” та “на-

півзаповнена” фази розмежовані, в основному, лінією переходів першого роду, то у режимі фіксованої концентрації ($n_+ = \text{const}$) система розшаровується на “бідну” та “багату” фази (рис. 6). Як видно з наведеної діаграми в широкій області низьких температур розшарування відбувається саме на концентрації $n_+ = 0$ і $n_+ = 0.5$, що добре відповідає ситуації в інтеркальованому анатазі зі співіснуванням бідної та багатой на літій фази. Область фазового розшарування вироджується у лінію фазових переходів другого роду при температурі, що відповідає трикритичній точці на рис. 5. Ще одна коротка лінія фазових переходів пов’язана з придушенням полярних станів у “напівзаповненій” фазі.

Як звичайно, залишився ряд відкритих запитань. Так, модель передбачає, що зовнішнє напруження повинно зсувати точку фазового переходу між “порожньою” та “напівзаповненою” фазами до нижчих значень хімічного потенціалу. Експериментальна перевірка цього прогнозу наразі відсутня. Справжня середня заселеність у багатій на літій фазі становить 0.55–0.6 замість значення $n_+ = 0.5$ у “напівзаповненій” фазі моделі. Таке відхилення в реальному кристалі можна пояснити полідоменною структурою цієї фази, яка може містити “домішки” “заповненої” фази LiTiO_2 , тоді як змодельовані фази – монодоменні за означенням. Аналогічно можна пояснити відсутність загальної поляризації у “напівзаповнених” фазах: при відсутності зовнішнього електричного поля ці фази з протилежними напрямками поляризації можуть співіснувати у різних доменах, забезпечуючи повну взаємну компенсацію.

У **четвертому розділі** встановлено, що при стадійному впорядкуванні в шаруватих кристалах загальна структура спектру електронних збуджень описується законом дисперсії, що поєднує одно- та двовимірні властивості й в загальному характерний для шаруватих систем (закон Фіваза). Однак наявність стадійного впорядкування змінює період ґратки вздовж осі Z , перпендикулярної до шарів, перебудовує зону Брілюена, приводить до розщеплень у спектрі, й породжує згадані вище додаткові гілки спектру, значно ускладнюючи його вигляд.

Показано, що за рахунок адитивності поздовжніх і поперечних внесків у енергію електронів, густина станів електронних збуджень в загальній формі може бути представлена у вигляді згортки одно- та двовимірних густин. Це значно спрощує подальші розрахунки, оскільки одновимірну густину вдається отримати у явному вигляді, а двовимірну — виразити через еліптичні інтеграли першого роду і розрахувати числовим методом.

Головною особливістю густини електронних станів такої системи є полімодална структура кривих через наявність багатьох гілок у спектрі й добре виражена східчаста форма на краях зони. Така форма густини станів біля країв дозволеної електронної зони характерна для тонких квазідвовимірних структур.

Оскільки число сходинок на густині станів відповідає числу шарів у пакеті, цю властивість можна було би використати для контролю структури кристалічної

матриці при стадійному впорядкуванню. На практиці це може бути ускладнено розмиванням форми густини станів за рахунок суміші пакетів з різним числом шарів та іншими неоднорідностями досліджуваної системи.

Для випадку, коли інтеркальовані атоми у ван-дер-ваальсових порожнинах грають роль донорних домішок і постачають електрони у зону провідності, досліджено температурні та концентраційні (від кількості домішок n_D) залежності хімічного потенціалу електронів провідності μ та їх концентрації \bar{n}_e . Враховано, що в кристалі відбулося пакетне модульоване впорядкування і розглянуто випадок, при якому окремі пакети складаються з трьох ковалентно-зв'язаних між собою шарів (таку ситуацію можна створити у кристалах групи монохалькогенідів металів). Взято до уваги ступінчасту структуру густини електронних станів поблизу краю електронної зони (відповідний розрахунок був проведений нами раніше).

Показано, що при низьких температурах, коли теплова енергія набагато менша енергії іонізації домішок, концентрація електронів провідності пропорційна до $\sqrt{n_D}$, а з температурою змінюється за законом $\sqrt{\Theta}e^{-\varepsilon_D/2\Theta}$. У випадку проміжних температур, для яких $\Theta \geq \varepsilon_D$, домішки є практично іонізовані, $\bar{n}_e \approx n_D$, а хімічний потенціал електронів провідності $\mu = \Theta \ln(n_D/2\Theta Q)$, де параметр Q містить інформацію про форму густини станів біля краю зони і про кількість шарів у пакеті. Встановлено також умову, при якій електрони при достатніх концентраціях домішок можуть стати виродженими і система себе тоді поводить як квазіметал (з відповідним характером провідності).

Розраховано та досліджено концентраційні (залежно від ступеня інтеркаляції) та температурні залежності електронного внеску до теплоємності шаруватого кристалу з модульованим пакетним впорядкуванням.

При низьких температурах теплоємність c_V^e пропорційна до $n_D(\varepsilon_D^2/\Theta^2)e^{-\varepsilon_D/\Theta}$, а у кількісному відношенні її значення визначається лише першою сходинкою на краю густини станів і не відчуває подальших особливостей її форми. При проміжних температурах, коли домішки повністю іонізовані, теплоємність електронів стає пропорційною до квадрату їх концентрації і змінюється з температурою за законом $c_V^e = (n_D^2/2\Theta Q) \ln(n_D/2\Theta Q)$. Тонка структура краю електронної зони міститься у факторі Q , який є температурно залежний. Записано загальний вираз для електронного внеску до діелектричної проникності та поляризаційного оператора, який визначає частотний відгук кристалу на змінне електромагнітне поле.

Показано, що в границі низьких температур функція статичного діелектричного відгуку має у області слабкого електронного виродження ступінчасту структуру, яка є наслідком аномалій густини електронних станів пакетно впорядкованого шаруватого кристалу біля краю його зони провідності.

У рамках модифікованої моделі Андерсона проведено розрахунок електронного внеску у квантову ємність інтеркальованої системи. Досліджено її залежність

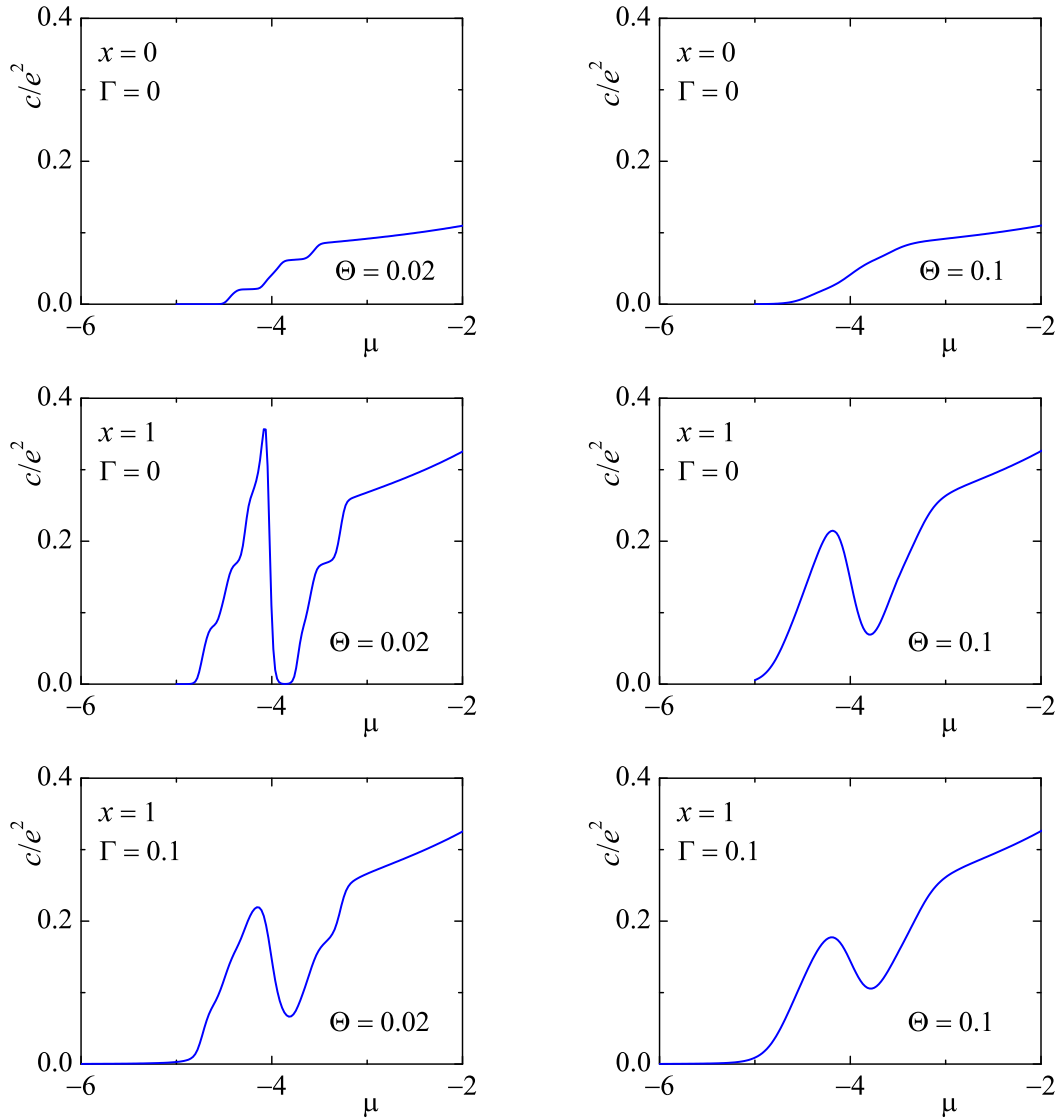


Рис. 7. Електронний внесок у квантову ємність шаруватого кристалу з стабільним впорядкуванням: вплив інтеркаляції на залежність функції c/e^2 від хімічного потенціалу електронів біля нижнього краю електронної зони (неінтеркальована система ($x = 0$); $x = 1$, $\lambda_0 = -4.0$, $\Gamma = 0$; $x = 1$, $\lambda_0 = -4.0$, $\Gamma = 0.1$) при температурах $\Theta = 0.02$ і $\Theta = 0.1$ ($\Theta = k_B T$).

від хімічного потенціалу електронів та вплив таких факторів, як розширення домішкового рівня і зміна температури. Вибрані наближення вельми спрощують внутрішню енергетичну структуру інтеркальованих домішок, однак це дозволяє отримати аналітичні вирази для спектру збуджень, густини станів та квантової ємності, а результати розрахунків дають добру якісну картину впливу інтеркаляції на електронну підсистему вихідної матриці.

У **п'ятому розділі** досліджено бозе-конденсацію у двостановій моделі Бозе-Хаббарда в границі жорстких бозонів. Гамільтоніан квантового ґраткового бозе-газу в моделі Бозе-Хаббарда враховує тунельні перескоки частинок між найближчими вузлами та взаємне відштовхування частинок в одній потенціальній ямі:

$$\hat{H} = \sum_{ij} t_{ij} b_i^+ b_j + \frac{U}{2} \sum_i n_i (n_i - 1) - \mu \sum_i n_i. \quad (1)$$

Тут t_{ij} – параметр перескоку, U – енергія парного хаббардівської одновузлової взаємодії ($U > 0$), μ – хімічний потенціал, b_i^+, b_j – бозе-оператори народження та знищення частинок на i -му вузлі в основному коливному стані. При врахуванні першого збудженого стану і перескоків лише між збудженими станами в найближчих позиціях, гамільтоніан (1) узагальнюється у вигляді

$$\begin{aligned} \hat{H} = & (\varepsilon - \mu) \sum_i b_i^+ b_i + (\varepsilon' - \mu) \sum_i c_i^+ c_i + \frac{U_b}{2} \sum_i n_i^b (n_i^b - 1) \\ & + \frac{U_c}{2} \sum_i n_i^c (n_i^c - 1) + U_{bc} \sum_i n_i^b n_i^c + \sum_{ij} t'_{ij} c_i^+ c_j, \end{aligned} \quad (2)$$

де c_i^+, c_i – бозе-оператори частинок у збудженому стані, ε (ε') – енергія частинки в основному (збудженому) стані, U_b, U_c, U_{bc} – параметри відштовхування.

Використовуючи базис одновузлових станів $|i; n_i^b, n_i^c\rangle$, який формується числами заповнення частинок (власними значеннями операторів $n_i^b = b_i^+ b_i$ і $n_i^c = c_i^+ c_i$), можна ввести оператори Хаббарда

$$X_i^{n,m;n',m'} \equiv |i; n, m\rangle \langle i; n', m'|. \quad (3)$$

Обмежимося надалі розглядом частинного випадку жорстких бозонів, коли виконується умова $n + m \leq 1$. В моделі це досягається шляхом переходу $U_b, U_c, U_{bc} \rightarrow \infty$. В даній границі одновузлова задача стає трирівневою з енергіями $\lambda_0 = 0$, $\lambda_1 = -\mu$, $\lambda_2 = \delta - \mu$. (використано такі скорочення для одновузлових станів: $|0\rangle \equiv |00\rangle$, $|1\rangle \equiv |10\rangle$, $|2\rangle \equiv |01\rangle$). Тут $\delta = \varepsilon' - \varepsilon$ – енергія переходу в збуджений локальний стан. Відповідно,

$$\begin{aligned} b_i &= X_i^{00,10} \equiv X_i^{01}, & c_i &= X_i^{00,01} \equiv X_i^{02}; \\ n_i^b &= X_i^{10,10} \equiv X_i^{11}, & n_i^c &= X_i^{01,01} \equiv X_i^{22}. \end{aligned}$$

В результаті, гамільтоніан (2) в X -представленні набуває вигляду

$$\hat{H} = \sum_{ip} \lambda_p X_i^{pp} + \sum_{ij} t'_{ij} X_i^{20} X_j^{02}. \quad (4)$$

Оскільки бозе-конденсація відбувається в зоні, породженій перескоками частинок між збудженими станами в сусідніх позиціях (див. нижче), то параметром порядку в цьому випадку є середнє $\xi = \langle X_i^{20} \rangle = \langle X_i^{02} \rangle$ ($\xi = \langle c_i^+ \rangle = \langle c_i \rangle$) від операторів народження чи знищення бозонів.

Виділимо частину гамільтоніана (4), яка відповідає НСП

$$\hat{H}_{\text{MF}} = -Nt'_0\xi^2 + \sum_{ip} \lambda_p X_i^{pp} + t'_0\xi \sum_i (X_i^{20} + X_i^{02}), \quad (5)$$

де t'_0 – фур'є-образ параметра перескоку t'_{ij} при $\vec{q} = 0$ (надалі $t'_0 < 0$ для симетричних збуджених станів; для антисиметричних $t'_0 > 0$). Параметр ξ визначається з умови самоузгодження $\xi = Z^{-1} \text{Sp}[X_i^{20} \exp(-\beta \hat{H}_{\text{MF}})]$, де $Z = \text{Sp} \exp(-\beta \hat{H}_{\text{MF}})$.

Коротко зупинимося на термодинаміці трирівневої моделі в НСП. Усреднюючи за розподілом Гіббса і враховуючи, що середні від поперечних компонент псевдоспіна рівні нулю, отримаємо рівняння для параметра порядку $\xi = \langle X_i^{02} \rangle$:

$$\xi = Z^{-1} E^{-1} |t'_0| \xi \left(e^{-\beta \tilde{\lambda}_0} - e^{-\beta \tilde{\lambda}_2} \right). \quad (6)$$

Розв'язок $\xi = 0$ відповідає нормальній фазі. Ненульове рішення, існування якого свідчить про появу бозе-кондесату, можна отримати з рівняння

$$Z^{-1} E^{-1} |t'_0| \left(e^{-\beta \tilde{\lambda}_0} - e^{-\beta \tilde{\lambda}_2} \right) = 1. \quad (7)$$

В області $\mu < 0$ ненульові значення ξ виникають плавно при переході другого роду, тоді як в області $\mu > 0$ і при достатньо низьких температурах на кривій $\xi(\mu)$ існує S-подібний вигин, що вказує на перехід першого роду. Його лінія визначалась з умови рівності термодинамічних потенціалів $\Omega = -\Theta \ln Z$ NO і SF фаз (рис. 8).

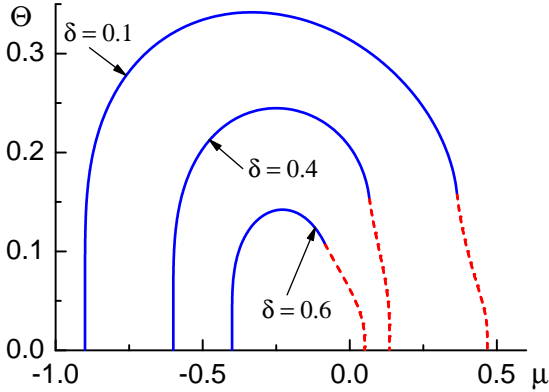


Рис. 8. Фазові діаграми (Θ, μ) при різних значеннях δ ($|t'_0| = 1$). Суцільна лінія відповідає фазовим переходам другого роду, а штрихова — переходам першого роду.

температурно залежна щілина (на відміну від електронів у ґратках типу графену).

Щілина у спектрі існує:

- на краю зони Бріллюена (рівень хімічного потенціалу розташований нижче (вище) енергетичних зон), $\Delta\varepsilon = 2\delta$;

На основі моделі жорстких бозонів розраховано енергетичний спектр бозонних збуджень та одночастинкові спектральні густини для плоскої гексагональної ґратки типу графену. Розглянуто особливості форми зонного спектру та спектральної густини у нормальній фазі (NO) в залежності від розташування рівня хімічного потенціалу, різниці між локальними енергіями частинок у підґратках та температури.

Проаналізовано умови появи щілини у зонному спектрі. Отримано, що у випадку жорстких бозонів, коли частинки описуються статистикою Паулі, виникає темпе-

- при $\mathbf{q} = 0$ (рівень хімічного потенціалу розташований між енергетичними зонами), $\Delta\varepsilon = 2\sqrt{\delta^2 - |\langle\sigma_A^z\rangle\langle\sigma_B^z\rangle|J^2(0)}$.

У першому із цих випадків щільна зникає при $\delta = 0$; як наслідок, з'являються діраківські точки з лінійним законом дисперсії в точках K, K' зони Бріллюена. У другому випадку вона зникає при $kT = 0$, $h = 0$ і $\delta = \frac{1}{2}J(0)$ ($\delta = \frac{1}{2}$ в одиницях $J(0)$). З'являється лінійний спектр діраківського вигляду ($\varepsilon_{\mathbf{q}} \sim \frac{J(0)}{2\sqrt{2}}aq$).

Вигляд спектральних густин відповідає загальним критеріям: ці густини від'ємні в області $\omega < 0$ і додатні при $\omega > 0$. Специфіка гексагональної структури ґратки проявляється в наявності логарифмічних сингулярностей у кривих $\rho_{\alpha}(\hbar\omega)$ для кожної із зон, та у стрибкоподібному обертанні в нуль на краях спектру (за винятком точок $\hbar\omega = h - \delta_{\alpha}$, де густина прямує до нуля за лінійним законом).

Результати нашого дослідження можуть скласти основу опису термодинаміки бозе-атомів у гексагональних оптичних ґратках та подальшого вивчення їх динаміки (до експериментальних засобів, що дозволяють безпосередньо виявляти особливості енергетичного спектру та спектральних густин ультрахолодних атомів у такого типу системах, належать брегівська міжзонна спектроскопія та брегівська спектроскопія з імпульсним розділенням. Для повного розв'язання задачі необхідно розглянути ще випадок SF-фази (коли присутній бозе-конденсат). На відміну від нормальної фази, у SF-фазі хімічний потенціал перебуває у межах однієї з енергетичних зон. Внаслідок цього відбувається значна перебудова бозонного спектру, пов'язана з появою додаткових підзон. Відповідні розрахунки законів дисперсії в зонах і спектральних густин для ґратки типу графену будуть предметом нашого окремого розгляду.

У **шостому розділі** досліджено термодинаміку ґраткової бозе-системи в рамках двостанової моделі жорстких бозонів, і показано, що міжвузлова взаємодія, яка виникає при зміщеннях частинок з їх рівноважних положень, може приводити до спонтанного порушення симетрії і появи фази з однорідним або просторово модульованим зміщенням. Матричні елементи зміщень пов'язані з переходами бозонів між основним і збудженим коливним станом, тобто є аналогом дипольних впорядкувань у сегнетоелектричних кристалах. У областях значень хімічного потенціалу бозонів, де їх концентрація не є цілочисельною і змінюється, міжвузлове перенесення частинок приводить до нестійкості щодо появи бозе-конденсату. Конкуренція між цим ефектом і тенденцією до «заморожування» зміщень проявляється на фазових діаграмах, які визначають області існування нормальної фази, фази із спонтанним зміщенням ($\rho \neq 0$) та фази з бозе-конденсатом ($\xi \neq 0$). Числовий аналіз рівноважних станів та умов їх стійкості не виявив фази з ненульовими значеннями обох параметрів порядку ρ і ξ (т.зв. «суперсолід»).

Гамільтоніан системи жорстких бозонів на ґратці при врахуванні лише двох найнижчих локальних рівнів, розділених енергетичним проміжком δ ($\delta > 0$), мо-

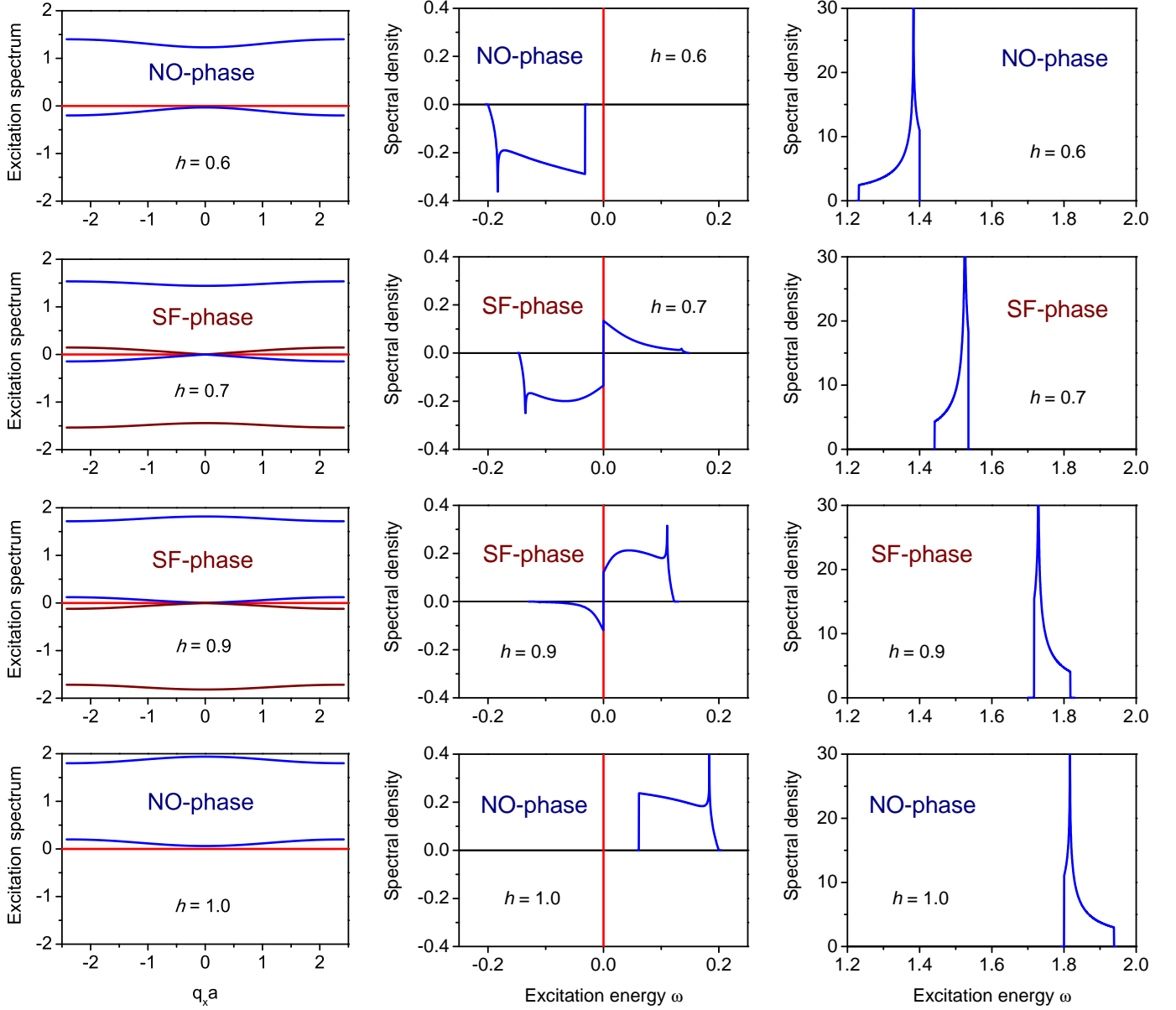


Рис. 9. Спектр (лівий стовпчик) і спектральна густина $\rho_A(\omega)$ (центральний та правий стовпчик) в NO- і SF-фазах при зміні енергії h . Інші параметри зафіксовано з такими значеннями: $J(0) = 1$, $\delta = 0.8$, $\Theta = 0.05$.

жна записати у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}'', \quad (8)$$

де

$$\hat{H}_0 = \sum_{ij} t_{ij} b_i^+ b_j + \sum_{ij} t'_{ij} c_i^+ c_j - \mu \sum_i b_i^+ b_i + (\delta - \mu) \sum_i c_i^+ c_i$$

— гамільтоніан невзаємодіючих бозонів, який містить доданки, що описують міжвузлове перенесення бозонів по основних (t_{ij}) та збуджених (t'_{ij}) станах

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j \quad (9)$$

— гамільтоніан взаємодії між зміщеннями частинок від їх рівноважних положень у різних потенціальних мінімумах;

$$\hat{H}'' = -h \sum_i \hat{x}_i \quad (10)$$

— гамільтоніан взаємодії із зовнішнім полем, спряженим до зміщень. Тут $\hat{x}_i = d(c_i^+ b_i + b_i^+ c_i)$, де d — матричний елемент оператора координати між основним та збудженим станами; b_i (b_i^+) та c_i (c_i^+) — відповідні бозе-оператори. Надалі наш розгляд проводимо у границі $t'_{ij} \rightarrow 0$, що відповідає перенесенню по основних станах. До такого випадку можна звести задачу про динаміку бозе-частинок та бозе-конденсацію у ґратці, утвореній подвійними потенціальними ямами.

Вважаємо, що у кожній потенціальній ямі може бути не більше одного бозона. Це обмежує базис локальних станів $|n_i^b, n_i^c\rangle$ до трьох: $|0\rangle = |00\rangle$, $|1\rangle = |10\rangle$, $|2\rangle = |01\rangle$. У цьому випадку у представленні через оператори Хаббарда

$$b_i = X_i^{01}, \quad c_i = X_i^{02}, \quad \hat{x}_i = d(X_i^{21} + X_i^{12}); \quad b_i^+ b_i = X_i^{11}, \quad c_i^+ c_i = X_i^{22} \quad (11)$$

і, в результаті,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{ij} t'_{ij} X_i^{10} X_j^{01} - \mu \sum_i X_i^{11} + (\delta - \mu) \sum_i X_i^{22} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij} d^2 (X_i^{21} + X_i^{12}) (X_j^{21} + X_j^{12}) - hd \sum_i (X_i^{21} + X_i^{12}). \end{aligned} \quad (12)$$

Нашим завданням є дослідження термодинаміки та рівноважних станів даної моделі і вивчення, зокрема, фазових переходів, пов'язаних з бозе-конденсацією та зміщеннями частинок з рівноважних локальних положень у ґратці. Перенесення бозонів та взаємодію Φ_{ij} врахуємо у наближенні середнього поля, замінюючи

$$\sum_{ij} t_{ij} X_i^{10} X_j^{01} \rightarrow t(0) \xi \sum_i (X_i^{10} + X_i^{01}) - Nt(0) \xi^2, \quad (13)$$

де $t(0) = \sum_j t_{ij}$, $\xi = \langle X_i^{01} \rangle = \langle X_i^{10} \rangle$, та

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij} \hat{X}_i \hat{X}_j \rightarrow \rho \Phi(0) d \sum_i (X_i^{12} + X_i^{21}) - \frac{N}{2} \Phi(0) \rho^2, \quad (14)$$

причому $\Phi(0) = \sum_j \Phi_{ij}$, $\rho = \langle \hat{x}_i \rangle = 2d \langle X_i^{12} \rangle$ (тут $\langle X_i^{12} \rangle = \langle X_i^{21} \rangle$).

У цьому наближенні

$$\hat{H}_{\text{MF}} = \sum_i \hat{H}_i - Nt(0) \xi^2 - \frac{N}{2} \Phi(0) \rho^2, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_i = & t(0)\xi (X_i^{10} + X_i^{01}) - \mu X_i^{11} + (\delta - \mu)X_i^{22} \\ & + \rho\Phi(0)d (X_i^{12} + X_i^{21}) - hd (X_i^{12} + X_i^{21}). \end{aligned} \quad (16)$$

Енергії локальних бозонів станів визначаються власними значеннями λ_α матриці

$$\|\hat{H}_i\| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & t(0)\xi \\ 0 & -\mu & (\rho\Phi(0) - h)d \\ t(0)\xi & (\rho\Phi(0) - h)d & \delta - \mu \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Відповідно, термодинамічний потенціал моделі запишеться як

$$\Omega/N = -t(0)\xi^2 - \frac{1}{2}\Phi(0)\rho^2 - \Theta \ln (e^{-\beta\lambda_1} + e^{-\beta\lambda_2} + e^{-\beta\lambda_3}). \quad (18)$$

Параметри порядку ξ та ρ мають визначатись з умов самоузгодження $(\partial\Omega/N)/(\partial\xi) = 0$ і $(\partial\Omega/N)/(\partial\rho) = 0$ та відповідати абсолютному мінімуму потенціалу Ω при заданих значеннях хімпотенціалу μ та поля h .

В принципі, є можливість існування (крім нормальної з $\rho = 0$ і $\xi = 0$) фаз з $\rho = 0$ і $\xi \neq 0$, $\rho \neq 0$ і $\xi = 0$ та $\rho \neq 0$ і $\xi \neq 0$. Нижче ми розглянемо спочатку, як незалежні, переходи до фаз $\rho \neq 0$ та $\xi \neq 0$.

При переході 1-го роду до фази ρ має місце стрибкоподібна зміна \bar{n}_B , а в області фази ξ з бозе-конденсатом \bar{n}_B змінюється лінійно. Така залежність від μ при $T = 0$ є характерною для надплинної фази в моделі Бозе–Хаббарда. При $T \neq 0$, як показують числові розрахунки, фаза ξ залишається проміжною. Як видно з фазових діаграм (T, μ) , побудованих при різних значеннях параметра $|t(0)|$ (рис. 10), при зменшенні $|t(0)|$ її область звужується. Понижується також максимальна температура, при якій ця область існує. Якщо $|t_0| < |t_0|_{\text{cr}}$, фаза з бозе-конденсатом відсутня ($|t_0|_{\text{cr}} \approx 0.2$ при $T = 0.1$, $\delta = -0.9$, $W = 0.8$).

Перехід з фази ξ до фази ρ є 1-го роду і при $T \neq 0$. Для невеликих значень $|t(0)|$ таким є також перехід між нормальною і ρ фазами, однак при підвищенні температури рід його змінюється з 1-го на 2-ий (рис. 10). Для достатньо великих $|t(0)|$ цей перехід є 2-го роду починаючи з потрійної точки.

При застосуванні до оптичних ґраток наш модельний розгляд має безпосереднє відношення до ґратки, утвореної системою локальних подвійних потенціальних ям. У цьому випадку визначальним є внесок, пов'язаний із перестрибуванням між вузлами, при якому частинки не покидають основного коливного стану. «Заморожене» зміщення, коли $\rho \neq 0$, відповідає у даному випадку локалізації в одному із двох потенціальних мінімумах у ямі. Така ситуація є аналогічною до картини впорядкування протонів на водневих зв'язках у Н-зв'язаних сегнетоелектричних кристалах. Відмінність, однак, полягає в тому, що у таких кристалах число протонів фіксоване (один протон на зв'язок). Винятком є кристали з т. зв. суперпротонними (суперіонними) фазами, у яких число віртуальних Н-зв'язків перевищує кількість протонів і середня заселеність на зв'язок є дробовою ($\bar{n}_i < 1$). У

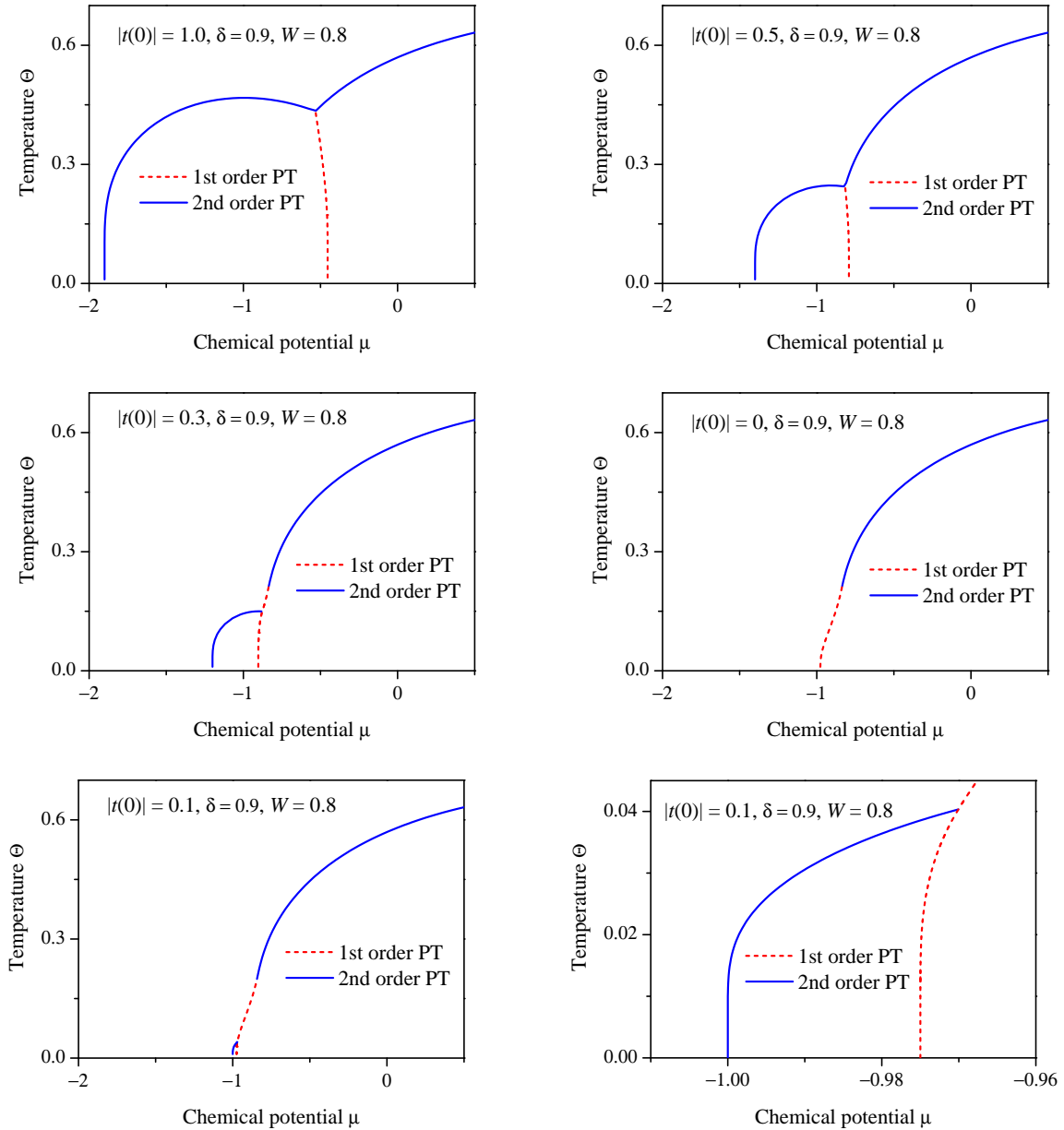


Рис. 10. Фазові діаграми (T, μ) . Показано області існування нормальної фази та фаз $\xi \neq 0$ і $\rho \neq 0$ при різних значеннях $|t(0)|$ ($\delta = 0.9$, $W = 0.8$). Суцільна лінія позначає переходи першого роду, штрихова — другого роду, пунктирна лінія — спінодаль.

цьому відношенні наша модель могла б бути застосованою до опису, крім впорядкованих, ще й фаз із суперпротонною провідністю, які існують при температурах вищих за температури, при яких реалізуються впорядковані фази з цілочисельним заповненням водневих зв'язків.

В сьомому розділі вивчено термодинаміку квантової ґраткової системи з локальними багатоямними потенціалами, а саме дипольне впорядкування та деформаційні ефекти у рамках модифікованої моделі Блюма–Емері–Гріффітса.

Запишемо гамільтоніан \hat{H} для ґраткової моделі, де на кожному вузлі можливі три стани $|1\rangle$, $|2\rangle$, і $|3\rangle$ (з відповідними енергіями E_1 , E_2 and E_3). В представленні

операторів Хаббарда ($X_i^{\alpha\beta} = |i, \alpha\rangle\langle i, \beta|$) маємо

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \hat{H}', \quad \text{де} \quad \hat{H}_i = \sum_{\alpha=1}^3 E_\alpha X_i^{\alpha\alpha}. \quad (19)$$

Оператори $X_i^{\alpha\alpha}$ проектують у стани $|i, \alpha\rangle$ так, що їхні середні значення $\langle X^{\alpha\alpha} \rangle$ рівні заселеностям цих станів. Стани $|i, \alpha\rangle$ відповідають рівноважним конфігураціям структурних елементів (іонних груп) кристалу, що визначаються мінімумами (центральним чи двома боковими) локального триямного ангармонічного потенціалу на i -му вузлі ґратки. У нашому симетричному випадку стани $|2\rangle$ і $|3\rangle$ переходять один в одного при інверсії. Введемо також змінні S_i^z (пов'язані з локальним дипольним моментом) і n_i (визначає заселеність бокових мінімумів)

$$S_i^z = \frac{1}{2}(X_i^{33} - X_i^{22}), \quad n_i = X_i^{33} + X_i^{22}. \quad (20)$$

Тоді одновузловий гамільтоніан матиме вигляд

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar}{2}(X_i^{33} - X_i^{22}) + E_0(X_i^{33} + X_i^{22}) \equiv -\hbar S_i^z + E_0 n_i, \quad (21)$$

де \hbar — поле, спряжене до дипольного моменту, $E_0 = E_2^{(0)} - E_1 = E_3^{(0)} - E_1$ — різниця енергій центральної і бокових конфігурацій при $\hbar = 0$.

Надалі розглянемо випадок $\hbar = 0$ і $K_{ij} = 0$, враховуючи лише дипольну взаємодію J_{ij} . Ми припускаємо, що величина енергетичної щілини E_0 може змінюватись. У локально ангармонічних кристалах такий ефект можна досягти, приклавши тиск: як зовнішній, так і внутрішній (спричинений стохіометричним заміщенням атомів). Наприклад, у вищезгаданих кристалах сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ форма локального триямного потенціалу для іонних груп P_2S_6 змінюється під впливом цих обох чинників (див. *ab-initio* розрахунки [R. Yevych et al., Low Temp. Phys., 2016, **42**, 1155]). Дослідження цього ефекту поглиблює розуміння механізму переходу в сегнетоелектричний стан.

Щоб врахувати вищеописане явище у рамках моделі БЕГ, слід розглядати (викликану зовнішнім чинником) деформацію кристалічної ґратки як безпосередню причину зміни локальних потенціалів (а, отже, й енергетичної щілини E_0). Тому початковий гамільтоніан (19) слід доповнити відповідним доданком

$$\hat{H}'' = D \sum_i (X_i^{33} + X_i^{22})u + \frac{N}{2}vc_0u^2, \quad (22)$$

беручи до уваги ренормалізацію величини енергетичної щілини E_0 через деформацію $E_0 \rightarrow \tilde{E}_0 = E_0 + Du$ (де $u = \Delta V/V$ — відносна зміна об'єму), а також енергію

пружної деформації (c_0 — модуль об'ємної пружності, v — об'єм на одну формульну одиницю, N — число структурних елементів, які описуються ангармонічними потенціалами), а D — стала електрон-деформаційної взаємодії.

Рівноважне значення параметра u за наявності взаємодії \hat{H}'' можна отримати з умови термодинамічної рівноваги $\partial G/\partial u = 0$, де G — потенціал Гіббса, отриманий з вільної енергії F , $G = F - Nvu\sigma$, де σ — механічне напруження. Тут F — характеристична функція від змінних (T, V, N) (у нашому випадку — від (T, u, N)), тоді як потенціал Гіббса G — функція від (T, σ, N) . Оскільки

$$\partial G/\partial u = \partial F/\partial u - Nv\sigma = \left\langle \partial \hat{H}/\partial u \right\rangle - Nv\sigma, \quad (23)$$

то рівняння, що зв'язує деформацію u зі зовнішнім механічним напруженням,

$$c_0 u + (D/v) \langle X_i^{33} + X_i^{22} \rangle = \sigma \quad (24)$$

припустивши однорідність системи (відсутність модульованого впорядкування).

Умова (24) є точним співвідношенням, яке можна вважати узагальненим законом Гука. Згідно з нею роль зовнішнього напруження σ не обмежується деформацією ґратки; воно також впливає на заселеність бокових позицій ($\bar{n} = \langle X^{22} + X^{33} \rangle$) локальних потенціальних ям. Як буде показано нижче, це веде до нелінійної залежності між u і σ , що є особливо важливим у околі фазового переходу до сегнетоелектричного стану. З іншого боку, в границі $\sigma = 0$ співвідношення (24) описує лінійну залежність між деформацією ґратки й заселеністю бокових позицій (як показано нижче, при $D < 0$ зростання заселеностей через пониження E_0 полегшує розширення ґратки).

Можна усунути явну залежність гамільтоніану від деформації u , скориставшись рівнянням (24):

$$\hat{H} = \sum_i \left(E_0 + \frac{D}{c_0} \sigma \right) n_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{D^2}{vc_0} \sum_i \bar{n} n_i + U, \quad (25)$$

де

$$U = \frac{N}{2c_0} v \sigma^2 - \frac{ND}{c_0} \sigma \bar{n} + \frac{N D^2}{2 vc_0} \bar{n}^2. \quad (26)$$

Третій доданок у виразі (25) відповідає енергії локального квадрупольного середнього полі $K_{\text{eff}} \bar{n}$, де константа ефективної квадрупольної взаємодії рівна $K_{\text{eff}} = D^2/(vc_0)$. Ми вважаємо, що така взаємодія ($K_{ij}^{\text{eff}} = K_{\text{eff}}$) розповсюджується на довільну відстань $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ через деформацію ґратки.

Ґрунтуючись на відомих даних для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, ми підбрали наступні значення для параметрів дБЕГ моделі: $v = 0.23 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, $c_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ ерг/см}^3$, $D = -1.1 \text{ еВ}$, $c_0 v = 71.8 \text{ еВ}$, $E_0 = -0.011 \text{ еВ}$, $V_{\text{eff}} = 0.017 \text{ еВ}$. Параметр D розраховано за означенням $D = \partial \tilde{E}_0/\partial u$, виходячи з приблизного значення похідної

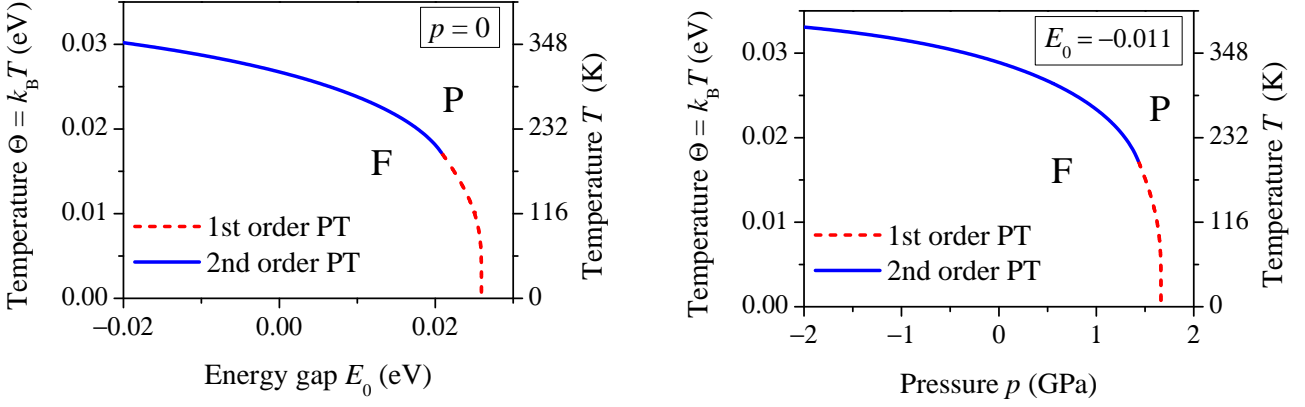


Рис. 11. Залежності температури фазового переходу між сегнетоелектричною (F) і параелектричною (P) фазами (ліворуч) від параметра E_0 (при $p = 0$) і (праворуч) від величини прикладеного всестороннього тиску p (при $E_0 = -0.011$ eV) за наступних значень інших параметрів моделі: $J = 0.14$ eV, $c_0 v = 71.8$ eV, $D = -1.1$ eV, $V_{\text{eff}} = 0.017$ eV.

$\partial \tilde{E}_0 / \partial p = -\tilde{E}_0 / \partial \sigma \approx 0.011 \dots 0.025$ eV/ГПа згідно з результатами *ab initio* розрахунків [R. Yevych et al., Low Temp. Phys., 2016, **42**, 1155] (тут $p = -\sigma$ — гідростатичний тиск). Значення параметра J вибрано з міркувань оптимального узгодження критичної температури T_c при $p = 0$, розрахованої в рамках моделі, з її експериментально отриманим значенням ($T_c|_{\text{exp}} = 337$ K). Значення $E_0 = -0.011$ eV відповідає даним, отриманим у згаданій вище роботі за відсутності тиску.

Фазова діаграма (T, E_0) (ліворуч на рис. 11) за відсутності зовнішнього тиску демонструє відоме явище зниження критичної температури T_c при зменшенні абсолютного значення (у від'ємній області) й наступного зростання (у додатній області) параметра E_0 . При цьому рід фазового переходу змінюється в трикритичній точці ($E_0|_{\text{TCP}} \approx 0.02$ eV) з другого на перший з повним придушенням сегнетофази при $E_0 \geq 0.026$ eV.

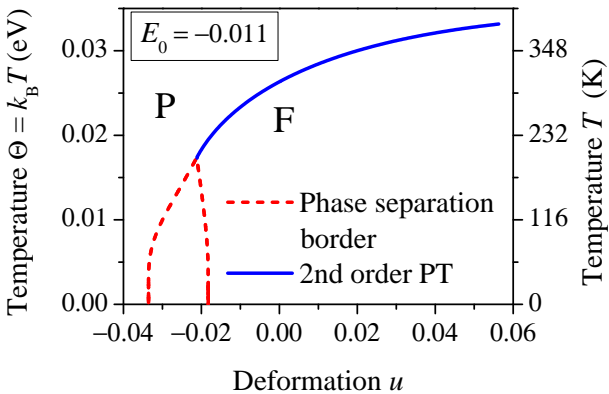


Рис. 12. Фазова діаграма (T, u) для випадку механічно затиснутого кристала (режим $u = \text{const}$).

Отже, вибір значень параметрів моделі можна вважати вдалим і використовувати його для детальнішого дослідження ефектів, породжених тиском.

Залежність температури фазового переходу між сегнето- і параелектричною фазами ($F \leftrightarrow P$) від всестороннього тиску зображено на рис. 11 (праворуч). Значення температур $T_c(p = 0)$ і T_{TCP} , як і тиску p^* (за якого температура фазового переходу зануляється) є достатньо близькими до експериментальних даних ($T_c|_{\text{calc}}(p = 0) = 330$ K, $T_{\text{TCP}}|_{\text{calc}} = 203$ K і $p^*|_{\text{calc}} = 1.7$ ГПа, порівняно з $T_c|_{\text{exp}}(p = 0) = 337$ K, $T_{\text{TCP}}|_{\text{exp}} = 220$ K і $p^*|_{\text{exp}} = 1.5$ ГПа).

Представлені вище графіки відповідають так званому механічно вільному кристалу: всесторонній зовнішній тиск p (або механічне напруження σ) є незалежною змінною з певним значенням (режим $\sigma = \text{const}$). Можна також розглянути випадок механічно затиснутого кристала (режим $u = \text{const}$). Стрибок u при фазовому переході першого роду для вільного кристала відповідає тому ж інтервалу значень u між парафазою і сегнетофазою для затиснутого кристала. Змінюючи температуру в даному режимі, можна побудувати відповідну фазову діаграму (рис. 12). Бінодалі, зображені пунктирними лініями, отримано порівнянням потенціалів Гіббса для обох фаз із використанням даних стрибка деформації на лінії переходів першого роду в площині (u, p) . При всіх значеннях u і T з проміжної зони (розташованої між областями P і F фаз) відбувається фазове розшарування на пара- й сегнетофазу за правилом $x_P = (u - u_F)/(u_P - u_F)$ і $x_F = (u_P - u)/(u_P - u_F)$, де $x_{P,F}$ — відносні частки P (F) фази, $u_{P,F}$ — значення деформації u на відповідних межах згаданого інтервалу. Таким чином, кристал розшаровується на фрагменти P і F фаз із різними напруженнями.

Як продовження дослідження впливу ефективних полів на сегнетоелектрики представлено перетворення моделі Міцуї в «тривимірну» з урахуванням усіх чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів у елементарній комірці сегнетової солі (їх позиції взаємно пов'язані елементами точкової групи симетрії кристалу в парафазі — структурні дані див. у [F. Mo, IUCrJ, 2015, **2**, 19] і покликах там). Ці структурні групи є нецентросиметричними. Кожній з них (як цілому) можна приписати ефективний дипольний момент, зміни яких породжують спонтанну поляризацію у сегнетоелектричному стані. Вони орієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей і мають як поздовжні, так і поперечні складові відносно осі стандартної осі спонтанної поляризації a .

Запропонована нами модель здатна описати діелектричні властивості і поляризацію кристалів RS у довільному напрямку, а також врахувати ефекти, породжені зовнішнім поперечним електричним полем. Врахування у моделі двох додаткових підґраток породжує два додаткових параметри порядку, у наближенні середнього поля подвоюючи число трансцендентних рівнянь для них. Поперечне поле викликає розщеплення значень середніх поляризацій, породжуючи відмінності між парами підґраток навіть у парафазі.

Числовий аналіз показує, що температурний діапазон існування сегнетофазы звужується при зростанні поперечного поля. Опосередкованим доказом реалізації такої теоретичної можливості є дослідження релаксаційних явищ у сегнетовій солі [L. Kalisz et al., Solid State Commun., 1994, **89**, 393]: спонтанну поляризацію можна суттєво понизити, приклавши поперечне електричне поле. Це явище супроводжується ефективним звуженням температурного інтервалу існування сегнетофазы і великими часами релаксації.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Інтеркальовані нікелем селеніди індію та галію демонструють електретний ефект, що має місце в області малих концентрацій інтеркалянта. Температурні залежності діелектричної проникливості інтеркальованих зразків виявляють незвичайну пікоподібну структуру в тому ж інтервалі концентрацій. Подальше збільшення вмісту інтеркалянта веде до придушення і електретного ефекту, і особливостей у поведінці діелектричної сприйнятливості.
2. Запропонований мікроскопічний опис, що об'єднує вищезгадані властивості моделей БЕГ та Міцуї, дає напівчисловий опис співіснування фаз у літійованому анатазі. Аналіз фазових діаграм основного стану підтверджує можливість фазового переходу між “порожньою” та “напівзаповненою” фазами, який відповідає фазовому розшаруванню кристалу на “бідну” та “багату” на літій фазі. Модель передбачає, що таке розшарування майже не змінюється у широкому температурному діапазоні. Мікроскопічний підхід легко відтворює результати розкладу Ландау як частинний випадок фазового переходу “порожня”-“заповнена” фази, що описується двома параметрами порядку. Однак, наявність “напівзаповненої” фази змушує використовувати повний набір параметрів порядку, дозволених симетрією кристалу.
3. Для стадійно впорядкованих інтеркальованих кристалів розраховано криві густин електронних станів, які демонструють структуру з добре вираженими піками, розташованими у центральній частині, які походять від логарифмічних сингулярностей, характерних для двовимірних систем. Як і можна було сподіватися, має місце, разом з тим, легко виражений кросовер до густин станів для тривимірної ґратки, пов'язаний з перенесенням електронів між шарами, яке є значно слабше через більші відстані між пакетами.
4. Опис згаданої вище системи в рамках модифікації періодичної моделі Андерсона показує, що основна перебудова електрично енергетичного спектру та відповідної густини станів зводиться до появи домішкової зони біля дна основної. При достатній віддаленості від основної, домішкова зона вироджується у домішковий рівень, тоді як при зближенні відбувається гібридизація зон з перебудовою відповідного краю основної зони.
5. Проведені розрахунки законів дисперсії $\varepsilon_i(\mathbf{q})$ і спектральних густин $\rho_\alpha(\hbar\omega)$ виявили основні особливості структури зонного спектру жорстких бозонів у двовимірній ґратці типу графену. Описано зміни у їх спектральних характеристиках при переході від NO до SF фази. Показано, що вигляд функцій $\rho_\alpha(\hbar\omega)$ ($\alpha = A, B$) набагато чутливіший до значень енергетичних параметрів системи, у тому числі до розташування хімічного потенціалу бозонів, аніж законів дисперсії $\varepsilon_i(\mathbf{q})$ у бозонних зонах. З цієї причини функції $\rho_\alpha(\hbar\omega)$

можна вважати основними характеристиками зонного спектру. Сам лише вигляд залежностей $\varepsilon_i(\mathbf{q})$ не дає його вичерпної картини.

6. Встановлено, що у випадку ґратки з енергетично еквівалентними підґратками діраківські точки у спектрі зберігаються при переході до SF фази, а їх кількість подвоюється. Хімічний потенціал бозонів залишається в загальному випадку поза околom діраківських точок і не може на них накладатись.
7. Ряд аспектів термодинаміки квантової ґраткової моделі з локальними ангармонічними потенціалами розглянуто для випадку деформованої ґратки. Ефекти, породжені зовнішнім тиском, вивчено у рамках моделі Блюма–Емері–Гріффітса, яка відповідає локальному потенціалу з трьома мінімумами. Для даної системи запропоновано деформовний варіант моделі з врахуванням впливу механічного напруження, що реалізується через деформацію ґратки, яка призводить до реструктуризації локальних атомних конфігурацій. На основі цієї моделі розраховано залежності від тиску для деформації об'єму $u = \Delta V/V$ на прикладі кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Встановлено наявність аномалій функції $u(p)$ в області сегнетоелектричних фазових переходів першого та другого роду, а також критичної точки; вивчено поведінку об'ємної стисливості для цих випадків. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках / І. В. Стасюк, Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, О. Г. Сливка, О. В. Величко. — Ужгород : Гражда, 2009. — 392 с.
2. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах / І. І. Григорчак, П. П. Костробій, І. В. Стасюк, М. В. Токарчук, О. В. Величко, Ф. О. Івацішин, Б. М. Маркович. — Львів : Растр-7, 2015. — 285 с.
3. Stasyuk, I. Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model / I.V. Stasyuk, O.V. Velychko // *Ferroelectrics*. — 2005. — Vol. 316. — P. 51–58. [SCImago Q3]
4. Electret effect in intercalated crystals of the $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ group / I. Grygorchak, S. Voitovych, I. Stasyuk, O. Velychko, O. Menchyshyn // *Condens. Matter Phys.* — 2007. — Vol. 10, no. 1(49). — P. 51–60. [SCImago Q3]
5. Stasyuk, I. V. Intercalation induced electret effect in GaSe and InSe crystals: Experiment and theory / I. V. Stasyuk, I. I. Grygorchak, O. V. Velychko // *Ferroelectrics*. — 2008. — Vol. 362, no. 1. — P. 115–122. [SCImago Q3]
6. Вплив полів на сегнетоелектрики типу лад-безлад / І. В. Стасюк, Р. Р. Леви-

- цький, А. П. Моїна, О. В. Величко // Укр. фіз. журн. Огляди. — 2008. — Т. 4, № 1. — С. 3–63.
7. Velychko, O. V. Phase separation in lithium intercalated anatase: A theory / O. V. Velychko, I. V. Stasyuk // *Condens. Matter Phys.* — 2009. — Vol. 12, no. 2. — P. 249–266. [SCImago Q3]
 8. Stasyuk, I. V. Two-state Bose–Hubbard model in the hard-core boson limit / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // *Condens. Matter Phys.* — 2011. — Vol. 14, no. 1. — P. 13004 : 1–14. [SCImago Q3]
 9. Stasyuk, I. V. Bose–Einstein condensation in the excited band and the energy spectrum of the Bose–Hubbard model / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // *Theor. Math. Phys.* — 2011. — Vol. 168, no. 3. — P. 1347–1357. [SCImago Q3]
 10. Stasyuk, I. V. The two-state Bose–Hubbard model in the hard-core boson limit: Non-ergodicity and the Bose–Einstein condensation / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // *Condens. Matter Phys.* — 2012. — Vol. 15. — P. 33002 : 1–9. [SCImago Q3]
 11. Стасюк, І. В. Дослідження електронних станів у сильно анізотропних шаруватих структурах зі стадійним впорядкуванням / І. В. Стасюк, О. В. Величко // *Журн. фіз. дослідж.* — 2014. — Т. 18, № 2/3. — С. 2002 : 1–9.
 12. Стасюк, І. В. Дослідження бозонного спектру двовимірних оптичних ґраток зі структурою типу графену. Нормальна фаза / І. В. Стасюк, І. Р. Дулепа, О. В. Величко // *Укр. фіз. журн.* — 2014. — Т. 59, № 9. — С. 889–901.
 13. Стасюк, І. В. Дослідження бозонного спектру двовимірних оптичних ґраток зі структурою типу графену. Надплинна фаза / І. В. Стасюк, О. В. Величко, І. Р. Дулепа // *Укр. фіз. журн.* — 2014. — Т. 59, № 10. — С. 994–1002.
 14. Stasyuk, I. V. Electron spectrum of intercalated stage ordered layered structures: Periodic Anderson model approach / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // *Math. Model. Comput.* — 2015. — Vol. 2, no. 2. — P. 191–203.
 15. Stasyuk, I. V. Phonon-like excitations in the two-state Bose–Hubbard model / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko, O. Vorobyov // *Condens. Matter Phys.* — 2015. — Vol. 18, no. 4. — P. 43004 : 1–14. [SCImago Q3]
 16. Stasyuk, I. V. Bose–Einstein condensation and/or modulation of “displacements” in the two-state Bose–Hubbard model / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // *Condens. Matter Phys.* — 2018. — Vol. 21, no. 2. — P. 23002 : 1–17. [SCImago Q3]
 17. Velychko, O. V. Thermodynamics of quantum lattice system with local multi-well potentials: dipole ordering and strain effects in modified Blume–Emery–Griffiths model / O. V. Velychko, I. V. Stasyuk // *Phase Transitions.* — 2019. — Vol. 92, no. 5. — P. 420–429. [SCImago Q3]
 18. Electret effect in intercalated crystals of the $A^{III}B^{VI}$ group / I. I. Grygorchak, S. Voitovych, I. V. Stasyuk, O. Velychko, O. Menchyshyn // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. Book of abstracts. —

- Lviv (Ukraine), 2006. — P. 29.
19. Stasyuk, I. V. Intercalation induced electret effect in GaSe and InSe crystals: Experiment and theory / I. V. Stasyuk, I. I. Grygorchak, O. V. Velychko // Ferroelectric thin film days (2006) and 4th French and Ukrainian meeting on ferroelectricity. — Amiens (France), 2006.
 20. Stasyuk, I. V. Thermodynamics and dielectric anomalies in ionic conductors and intercalated crystal structures / I. V. Stasyuk, O. A. Vorobyov, O. V. Velychko // Abstract book of the 9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity RCBJSF-9. — Vilnius (Lithuania), 2008. — P. 28.
 21. Velychko, O. V. Deformational effects in the two-positional lattice gas approach for intercalated systems / O. V. Velychko // The 3-rd Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”. Book of abstracts. — Lviv (Ukraine), 2009. — P. 125.
 22. Stasyuk, I. V. Intercalation induced ferroelectric phenomena in systems with two-positional voids / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // XXX International School on Ferroelectrics Physics, Programme & abstracts. — Przesieka (Poland), 2009. — P. L-16.
 23. Stasyuk, I. V. Interplay of phase transitions and internal piezoeffect in Li_xTiO_2 / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // 2-nd International seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. — Uzhgorod (Ukraine), 2009. — P. 9.
 24. Stasyuk, I. V. Dielectric anomalies produced by intercalation of crystals with acentric localization of guest ions / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Book of abstracts. — Yokohama (Japan), 2010. — P. P2c-22.
 25. Stasyuk, I. V. Thermodynamics and dynamics of the two-state Bose–Hubbard model in the effective pseudospin representation / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // The 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO 36, Programme and abstracts. — Lviv (Ukraine), 2011. — P. 60.
 26. Stasyuk, I. V. Bose–Einstein condensation in the two-state Bose–Hubbard model: the hard-core boson limit / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // The 3rd International Conference “Quantum Electrodynamics and Statistical Physics” (QEDSP2011), Book of abstracts. — Kharkov (Ukraine), 2011. — P. 170–171.
 27. Stasyuk, I. V. Two-state hard-core Bose–Hubbard model: beyond the random phase approximation / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // The 4th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications” dedicated to the 140th anniversary of the birth of Marian Smoluchowski (1872–1917), Programme and abstracts. — Lviv (Ukraine), 2012. — P. 211.
 28. Velychko, O. V. Two-state hard-core Bose–Hubbard model: Bose–Einstein condensation in excited band and non-ergodic contribution / O. V. Velychko, I. V. Stasyuk // International Conference “Problems of theoretical physics” dedicated to

- the 100th anniversary of Alexander Davydov, Program & Proceedings. — Kyiv (Ukraine), 2012. — P. 111.
29. Velychko, O. V. The effect of the stage ordering in layered crystals on electron states / O. V. Velychko, I. V. Stasyuk // Proceedings of the VI International Conference “Physics of disordered systems”. — Lviv (Ukraine), 2013. — P. 37.
 30. Stasyuk, I. V. Intercalated stage-ordered layered structures in the framework of the periodic Anderson model / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Conference proceedings. — Ivano-Frankivsk (Ukraine), 2015. — P. 54.
 31. Stasyuk, I. V. Electron spectrum of the intercalated stage-ordered layered structures / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // International research and practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Nano-2015). Book of abstracts. — Lviv (Ukraine), 2015. — P. 487.
 32. Величко, О. В. Квантова ємність інтеркальованих шаруватих систем зі стадійним впорядкуванням у підході узагальненої періодичної моделі Андерсона / О. В. Величко // Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15). Збірник матеріалів. — Львів (Україна), 2015. — С. 82.
 33. Stasyuk, I. V. Phonon-like excitations and modulational instability in the two-state Bose–Hubbard model / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // Bogolyubov Conference “Problems of Theoretical Physics” dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine, Program & abstracts. — Kyiv (Ukraine), 2016. — P. 41.
 34. Stasyuk, I. V. Electron properties of intercalated stage ordered layered structures in the framework of the periodic Anderson model / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // Topical problems of semiconductor physics. IX International conference. Abstract book. — Truskavets (Ukraine) : “UKRPOL” Ltd., 2016. — P. 42.
 35. Stasyuk, I. V. Electrons in the intercalated stage ordered layered structures: Description by the periodic Anderson model / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2016). Abstract Book. — Lviv (Ukraine) : Eurosvit, 2016. — P. 266.
 36. Velychko, O. V. Modelling of electronic properties of the stage ordered layered structures intercalated by complex particles / O. V. Velychko, I. V. Stasyuk // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th Intl. Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17 and The 7th Intl. Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17. Abstract Book. — Lviv & Yaremche (Ukraine) : Task Publishing (Gdańsk), 2017. — P. 166–167.
 37. Velychko, O. V. Thermodynamics of quantum lattice gas with local double-well potentials: charge ordering and delocalization of particles / O. V. Velychko, I. V. Stasyuk // V Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics. Pro-

- gramme & abstracts. — Uzhhorod (Ukraine), 2018. — P. 11.
38. Velychko, O. V. Dipole ordering and strain effects in the deformable Blume–Emery–Griffiths model / O. V. Velychko, I. V. Stasyuk // The 5-th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”, Programme and abstracts. — Lviv (Ukraine), 2019. — P. 166.
39. Stasyuk, I. V. Description of pressure effects in ferroelectrics of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ family / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // IX International seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”, Programme and abstracts. — Uzhhorod (Ukraine), 2020. — P. 36–39.

АНОТАЦІЯ

Величко О.В. Застосування квантових ґраткових моделей для опису систем з адсорбованими чи інтеркальованими частинками та оптичних ґраток. — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2021.

Дисертацію присвячено застосуванню квантових ґраткових моделей до широкого кола фізичних об'єктів. Запропоновано теоретичний опис ряду інтеркальованих систем, зокрема, електретної поляризації у селенідах галію й індію. Дослідження інтеркальованого літієм анатазу виявило фазове розшарування на порожню та напівзаповнену фази, що цілком відповідає дійсності. Вплив інтеркаляції на електронну зонну структуру шаруватої сполуки типу GaSe зі стадійним впорядкуванням вивчено у модифікації періодичної моделі Андерсона.

Системи типу оптичних ґраток досліджено у рамках двозонній моделі Бозе–Хаббарда з переносом частинок лише у збудженій зоні. Продемонстровано можливість розшарування на нормальну та надплінну фази. Описано спектр колективних збуджень фононного типу, вивчено можливість модуляції з подвоєнням періоду ґратки. Досліджено зонний спектр бозе-атомів у двовимірних гексагональних оптичних ґратках зі структурою типу графену.

Вплив тиску на сегнетоелектрик $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вивчено у рамках деформовної моделі Блюма–Емері–Гріффітса з врахуванням механічного напруження, що через деформацію ґратки призводить до реструктуризації локальних атомних конфігурацій. Для опису діелектричних властивостей сегнетової солі запропоновано чотирипідґраткову модифікацію моделі Міцуї та вивчено вплив поперечного електричного поля на поляризацію та діелектричну сприйнятливність.

Ключові слова: ґраткові моделі, інтеркаляція, оптичні ґратки, жорсткі бозони, бозе-ейнштейнівська конденсація, сегнетоелектрики, польові ефекти.

АННОТАЦИЯ

Величко О.В. Применение квантовых решеточных моделей для исследования систем с адсорбированными или интеркалированными частицами и оптических решеток. — Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 — физика твердого тела, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2021.

Диссертация посвящена применению квантовых решеточных моделей к широкому кругу физических объектов. Предложено теоретическое описание ряда интеркалированных систем, в частности, электретьной поляризации в селенидах галлия и индия. Микроскопическое описание интеркалированного литием анатаза обнаружило фазовое расслоение на пустую и полузаполненную фазы, что полностью отвечает действительности. Влияние интеркаляции на электронную зонную структуру слоистого соединения типа GaSe с пакетным упорядочением изучено в модификации периодической модели Андерсона.

Системы типа оптических решеток исследовано в рамках двозонной модели Бозе–Хаббарда с переносом частиц только в возбужденной зоне. Продемонстрировано возможность расслоения на нормальную и сверхтекучую фазы. Описано спектр коллективных возбуждений фононного типа, изучено возможность модуляции с подвоением периода решетки. Исследовано зонный спектр бозе-атомов в двумерных гексагональных оптических решетках со структурой типа графена.

Влияние давления на сегнетоэлектрик $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ изучено в рамках деформационной модели Блюма–Емери–Гриффитса с учетом механического напряжения, что, деформируя решетку, приводит к реструктуризации локальных атомных конфигураций. Для описания диэлектрических свойств сегнетовой соли предложено четырехподрешеточную модификацию модели Мицуи и изучено влияние поперечного электрического поля на поляризацию и диэлектрическую проницаемость.

Ключевые слова: решеточные модели, интеркаляция, оптические решетки, жесткие бозоны, бозе-ейнштейновская конденсация, сегнетоэлектрики, полевые эффекты.

ABSTRACT

Velychko O.V. Quantum lattice models applied to systems with adsorbed or intercalated particles and optical lattices. — Manuscript.

Thesis submitted for the degree of Doctor of Sciences in physics and mathematics on specialization 01.04.07 — solid state physics, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2021.

The thesis are devoted to a range of theoretical studies considering effects of such external factors as pressure, electric field, intercalation (change of chemical potential), etc., on various lattice objects of order-disorder type.

A theory of the electret effect in intercalated gallium and indium selenides has been proposed that considers redistribution of intercalants between non-polar and polar positions in crystal van der Waals gaps. The model predicts a peak-like dependence of the crystal polarization on concentration due to passing through the interjacent polar phase in accordance with the experiment. A microscopic model for description of the lithium intercalated anatase is proposed which utilizes the symmetry analysis results. A phase separation into the empty and half-filled phases has been found closely resembling the phase coexistence in the intercalated crystal. Influence of intercalation on the electronic band structure of the layered nanohybrid compound of the GaSe-type with a stage ordering is studied in the modified version of the periodic Anderson model. Intercalated particles form an additional band, the most pronounced transformation of the main band takes place in the vicinity of the impurity level.

Phase transition into the phase with the Bose–Einstein condensate in the Bose–Hubbard model with two local states and the particle hopping in the excited band only is investigated in the hard-core boson limit. A possibility of separation on the normal phase and the superfluid phase at a fixed average concentration of bosons is demonstrated. The non-ergodic contribution to the momentum distribution function of particles increases significantly and becomes comparable with the ergodic one in the superfluid phase near the tricritical point. The spectrum of phonon-like collective excitations in the system of Bose-atoms in the optical lattice is investigated. The excitation spectrum in the normal phase consists of one exciton-like band, while in the superfluid phase another band appears. A possibility of doubling of the lattice constant due to modulation as well as a uniform displacement of particles from equilibrium positions are studied. The band spectrum of Bose-atoms in two-dimensional hexagonal optical lattices with the graphene type structure is investigated. The temperature-dependent gapless spectrum with Dirac points placed on the border of Brillouin zone is obtained for the lattice with energetically equivalent sites. The frequency dependences of the single-particle spectral density for both sublattices are determined.

Pressure effects in the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric are calculated by means of the deformable Blume–Emery–Griffiths model considering the mechanical stress which is realized through the lattice strain restructuring local atomic configurations. Dielectric properties of the Rochelle salt are modelled by a simple four-sublattice model taking into crystal symmetry and spatial orientations of effective dipoles. An effect of the transverse electric field on spontaneous polarization, shifts of the phase transition points and dielectric susceptibility anomalies is studied.

Keywords: lattice models, intercalation, optical lattice, hard-core bosons, Bose–Einstein condensation, ferroelectrics, field effects.