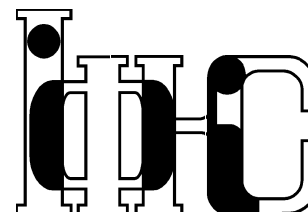


Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Національна академія наук України



ІНСТИТУТ  
ФІЗИКИ  
КОНДЕНСОВАНИХ  
СИСТЕМ

Ігор Васильович Стасюк  
Олег Володимирович Величко

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ У СИЛЬНО АНІЗОТРОПНИХ  
ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ ЗІ СТАДІЙНИМ ВПОРЯДКУВАННЯМ

Роботу отримано 29 листопада 2013 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

ICMP-13-06U

І.В. Стасюк, О.В. Величко

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ  
У СИЛЬНО АНІЗОТРОПНИХ ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ  
ЗІ СТАДІЙНИМ ВПОРЯДКУВАННЯМ

ЛЬВІВ

УДК: 536.763, 536.764, 537.9

PACS: 03.75.Hh, 03.75.Lm, 64.70.Tg

### Дослідження електронних станів у сильно анізотропних шаруватих структурах зі стадійним впорядкуванням

I.V. Стасюк, О.В. Величко

**Анотація.** В рамках дослідження електронного спектру шаруватої наногібридної структури зі стадійним впорядкуванням вивчено вплив такого впорядкування зі збільшенням періоду ґратки у напрямку, перпендикулярному до шарів, на електронну зонну структуру кристалів типу GaSe. Проаналізовано зміни електронного спектру та густини електронних станів у шаруватих кристалах, що виникають при модуляції їх структури за рахунок утворення періодично розташованих пакетів з невеликого числа шарів. За допомогою числових розрахунків досліджено полімодальну структуру густини електронних станів та її залежність від числа шарів у пакеті для стадійно впорядкованих кристалів типу GaSe.

### Study of electronic states in highly anisotropic structures with stage ordering

I.V. Stasyuk, O.V. Velychko

**Abstract.** The study of the electronic spectrum of the layered nanohybrid structure with a stage ordering reveals the effect of such ordering with increase of lattice constant in the direction perpendicular to the layer on the electronic band structure of GaSe-type crystals. Analysis is performed for changes of the electronic spectrum and the density of electronic states in the layered crystals produced by the structure modulation due to appearance of periodical blocks consisting a small number of layers. A polymodal structure of the density of electronic states is studied numerically as well as its dependence on the number of layers in the block for stage ordered crystals of GaSe-type.

### 1. Особливості інтеркаляції монокалькогенідів

Шаруваті напівпровідники досліджуються уже на протязі багатьох років [1]. Селеніди галію та індію 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 твердотільний електрогенератор. Застосуванню у якості світлочутливих матеріалів сприяє відносно велика щілина у електронному спектрі, що добре відповідає видимому світловому діапазону. Віднедавна InSe розглядається у 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. Хоча в цілому халькогеніди металів достатньо добре вивчені, процес інтеркаляції на мікроскопічному рівні все ще мало досліджений. Відомо, що при інтеркаляції відповідні атоми заходять у згадані раніше ван-дер-ваальсівські щілини між шарами (рис. 1). Інтеркальований бар'єр 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.

Існує методика стадійного впорядкування матеріалу-господаря (в даному випадку, монокалькогенідів індію та селену) з метою покраще-

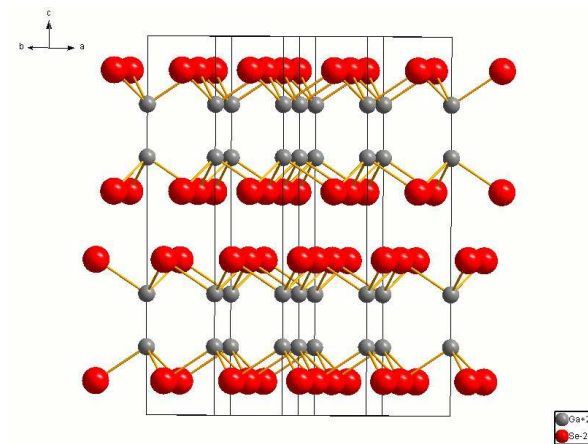


Рис. 1. Шарувата структура монокалькогенідів індію та галію (в центрі між шарами — ван-дер-вальсівська щілина).

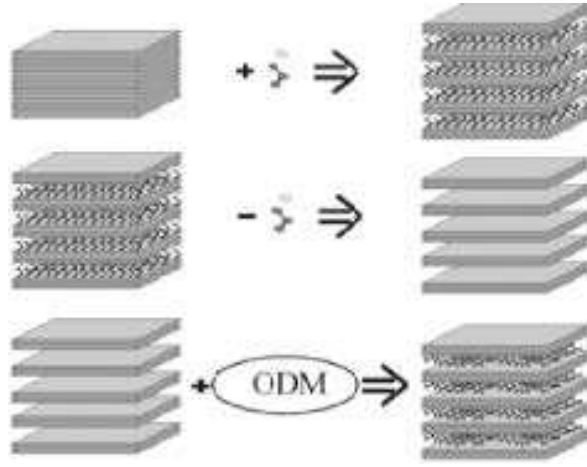


Рис. 2. Стадії приготування пакетної структури монохалькогенідів, що покращує проникнення інтеркалянта в матрицю [2].

ння входження в матрицю інтеркалянта чи створення принципової можливості входження великих частинок типу оліго-диметиламіно-метакрилату [2, 3] (рис. 2). 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 даному випадку число шарів у пакеті в основному рівне трьом).

## 2. Моделювання структури

З достатнім ступенем загальності стадійне впорядкування у монохалькогенідах індію та галію у вищезгаданому випадку пакетів із трьох шарів можна представити за допомогою рис. 3. Очевидно, що така перебудова ґратки драматично змінює її період вздовж осі  $Z$  та, відповідно, створює різницю між енергіями переносу між шарами та між пакетами.

У структурі такого типу електронну підсистему зручно описати гамільтоніаном, що явно враховує відповідні перескоки електронів

$$\hat{H} = \sum_{ik} [\varepsilon'(n_{ik1} + n_{ik3}) + \varepsilon n_{ik2}] \quad (2.1)$$

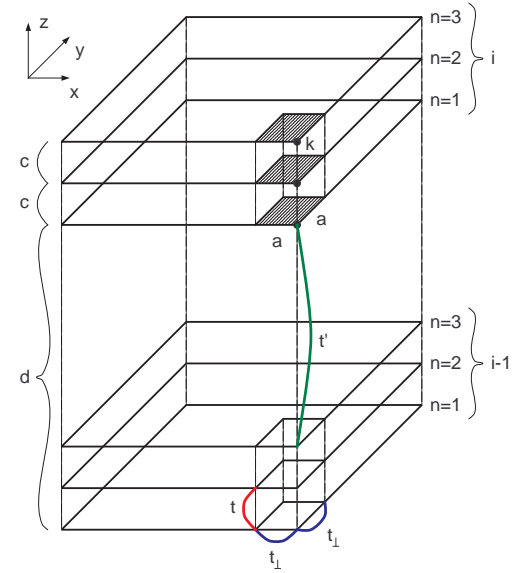


Рис. 3. Модель пакетної структури монохалькогенідів:  $i$  — номер пакета (який містить три шари),  $n = 1, 2, 3$  — номер шару в пакеті,  $k$  — номер комірки в шарі,  $t_{\perp}$  — енергія переносу електронів у межах шару,  $t$  — енергія переносу електронів між шарами у межах пакета,  $t'$  — енергія переносу електронів між пакетами.

$$+ t \sum_{ik} (a_{ik1}^+ a_{ik2} + a_{ik2}^+ a_{ik1} + a_{ik2}^+ a_{ik3} + a_{ik3}^+ a_{ik1}) \quad (2.2)$$

$$+ t' \sum_{ik} (a_{ik3}^+ a_{i+1,k1} + a_{i+1,k1}^+ a_{ik3}) \quad (2.3)$$

$$+ t_{\perp} \sum_{in} \sum_{kk'} a_{ikn}^+ a_{ik'n}, \quad (2.4)$$

де значення енергій на вузлі для внутрішніх і зовнішніх шарів пакету може відрізнитися

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}(\varepsilon + \varepsilon'), \quad \delta = \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon'),$$

оператори знищення і народження залежать від номера шару в пакеті

$$a_{ikn} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} \exp[-i\vec{q}\vec{R}] \alpha_{\vec{q}n};$$

$$\vec{R}_{ikn} = \vec{R}_{ik} + \vec{r}_n, \quad \vec{r}_n = (0, 0, (n-1)c), \quad \vec{R}_{i+1,k} = \vec{R}_{ik} + (0, 0, d),$$

а  $t_{\perp}$ ,  $t$  і  $t'$  — енергії переносу електронів у межах шару, між шарами у межах пакета і між пакетами, відповідно.

Оскільки шари з різними номерами в пакеті не є взаємно трансляційно-інваріантними, то після фур'є-перетворення при фур'є-образах відповідних взаємодій виникають множники, залежні від  $z$ -компоненти хвильового вектора. Для скорочення викладок зробимо їх перепозначення:

$$\begin{aligned} t \exp[-iq_z c] &\rightarrow t, \\ t' \exp[-iq_z(2c-d)] &\rightarrow t', \\ t_{\perp} \gamma_q &\rightarrow t_{\perp}, \end{aligned}$$

де

$$\gamma_q = \cos(q_x a) + \cos(q_y a).$$

В цих позначеннях гамільтоніан (2.4) компактно представляється у матричній формі:

$$\hat{H}(\vec{q}) = \begin{pmatrix} \varepsilon' + t_{\perp} & t & t' \\ \bar{t} & \varepsilon + t_{\perp} & t \\ \bar{t}' & \bar{t} & \varepsilon + t_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Очевидно, що спектр електронних збуджень описується власними значеннями матриці (2.5).

### 3. Спектр електронних збуджень

Таким чином, записавши рівняння на власні значення через визначник матриці (2.5)

$$\begin{aligned} D &\equiv \det \left\| \hat{H}(\vec{q}) - \hat{1} \cdot \lambda(\vec{q}) \right\| \\ &= (\delta^2 - z^2)(\delta + z) + 2(\delta + z)t^2 - (\delta - z)t'^2 + 2t^2 t' \cos(q_z d) = 0, \end{aligned} \quad (3.1)$$

приходимо до кубічного рівняння (очевидно, розмірність матриці (2.5) і степінь рівняння визначається числом шарів у пакеті), де введено позначення

$$\begin{aligned} \lambda_{\alpha}(\vec{q}) &= z_{\alpha}(q_z) + \varepsilon_0 + t_{\perp}(q_x, q_y), \\ t_{\perp}(q_x, q_y) &= t_{\perp} \gamma_q = 2t_{\perp} [\cos(q_x a) + \cos(q_y a)], \end{aligned}$$

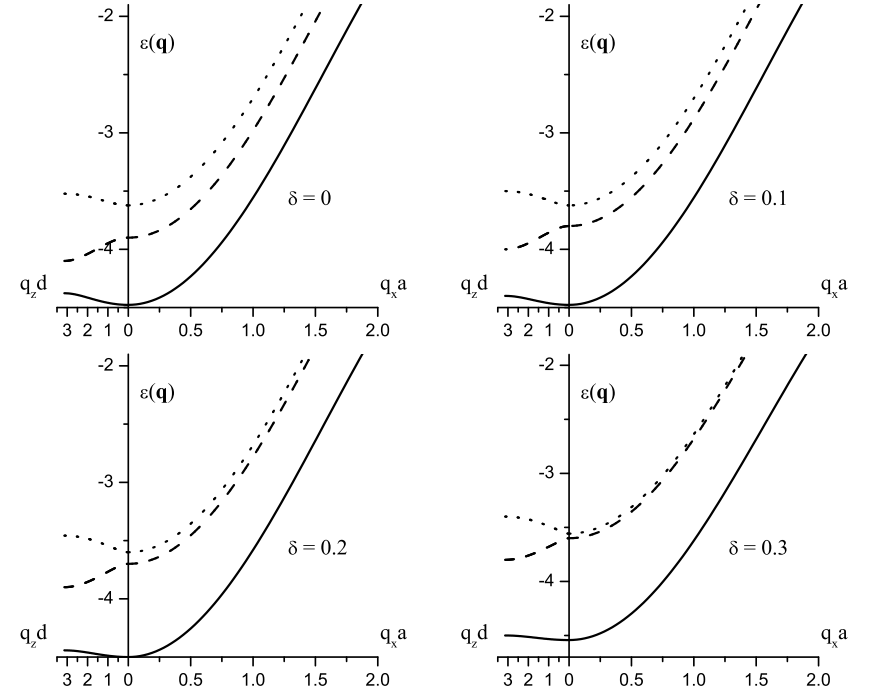


Рис. 4. Спектр електронних збуджень впоперек шарів та в площині шарів для різних значень різниці вузлових енергій  $\delta$ . Всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_{\perp}$  ( $t = 0.3$ ,  $t' = 0.1$ ).

а  $z_{\alpha}(q_z)$  — корені кубічного рівняння (3.1), що відповідають гілкам спектру електронних збуджень  $\lambda_{\alpha}(\vec{q})$ .

Таким чином, за рахунок анізотропії модельованої системи, роль компонент хвильового вектора суттєво різняться. Так,  $z$ -компонента безпосередньо входить до рівняння (3.1) і кожна з гілок спектру залежить від неї по-різному (рис. 4). Натомість вклад від компонент з площини  $XY$  у кожен з гілок є ідентичним.

Отриманий вище спектр за структурою нагадує закон дисперсії Фіваза [4, 5]

$$\lambda(\vec{q}) = \varepsilon - 4t_0 + \frac{\hbar^2 q_{\perp}^2}{2m_{\perp}^*} + 2t \cos(q_z c), \quad (3.2)$$

який описує не лише сильну анізотропію зв'язків, але і вплив зміни

розмірності від тривимірного до двовимірного випадку на фізичні властивості шаруватих кристалів. Зрозуміло, що наявність стадійного впорядкування збільшує число гілок спектру й ускладнює їх поведінку.

#### 4. Густина електронних станів

Згідно означення густину електронних станів можна представити як

$$\begin{aligned} \rho_0(\varepsilon) &= \frac{1}{N} \sum_{q_z} \sum_{q_\perp} \delta[\varepsilon - \lambda(q_z, q_\perp)] \\ &= \frac{v_c}{(2\pi)^3} \int_{V_{\text{Brill.}}} dq_z d^2q_\perp \delta[\varepsilon - z(q_z) - t(q_\perp)], \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\lambda(q_z, q_\perp) = z(q_z) + t(q_\perp). \quad (4.2)$$

Оскільки поздовжня і поперечна складові входять в аргумент дельта-функції адитивним чином, повну густину станів можна представити у вигляді згортки поздовжньої (одновимірної) та поперечної (двовимірної) густин станів:

$$\rho_0(\varepsilon) = \int \rho_\parallel(y) \rho_\perp(\varepsilon - y) dy, \quad (4.3)$$

$$\rho_\parallel(y) = \frac{c}{2\pi} \int dq_z \delta[y - z(q_z)], \quad (4.4)$$

$$\rho_\perp(\phi) = \frac{\sigma_\perp}{(2\pi)^2} \int d^2q_\perp \delta[\phi - t(q_\perp)]. \quad (4.5)$$

Подібні розрахунки густин станів для анізотропних систем виконувалися й раніше [6], але методично й практично корисного представлення через згортку одно- й двовимірних густин станів (4.5) запропоновано не було.

Повна густина станів для певного шару в пакеті виражається через відповідну функцію Гріна

$$\rho_n(\hbar\omega) = \frac{1}{N} \sum_q \frac{1}{\hbar} [-2 \text{Im} \langle \langle \alpha_{qn} | \alpha_{qn}^+ \rangle \rangle_{\hbar\omega + i\varepsilon}].$$

Зокрема, для першого шару після фур'є-перетворення функція Гріна матиме вигляд

$$G_{11} = \frac{\hbar}{2\pi} D^{-1}(z^2 - \delta^2 - t^2), \quad D = (z - z_1)(z - z_2)(z - z_3),$$

де  $z_1, z_2, z_3$  — корені рівняння (4.5). Провівши розклад на прості дроби, отримаємо:

$$G_{11} = \frac{\hbar}{2\pi} \left\{ \frac{z_1^2 - \delta^2 - t^2}{[z_1 - z_2][z_1 - z_3]} \cdot \frac{1}{z - z_1} + \frac{z_2^2 - \delta^2 - t^2}{[z_2 - z_1][z_2 - z_3]} \cdot \frac{1}{z - z_2} + \frac{z_3^2 - \delta^2 - t^2}{[z_3 - z_1][z_3 - z_2]} \cdot \frac{1}{z - z_3} \right\}. \quad (4.6)$$

Відповідна їй густина станів матиме вигляд

$$\rho_1(\hbar\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{z_1^2(x) - \delta^2 - t^2}{[z_1(x) - z_2(x)][z_1(x) - z_3(x)]} \rho_\perp[\hbar\omega - \varepsilon_0 - z_1(x)]$$

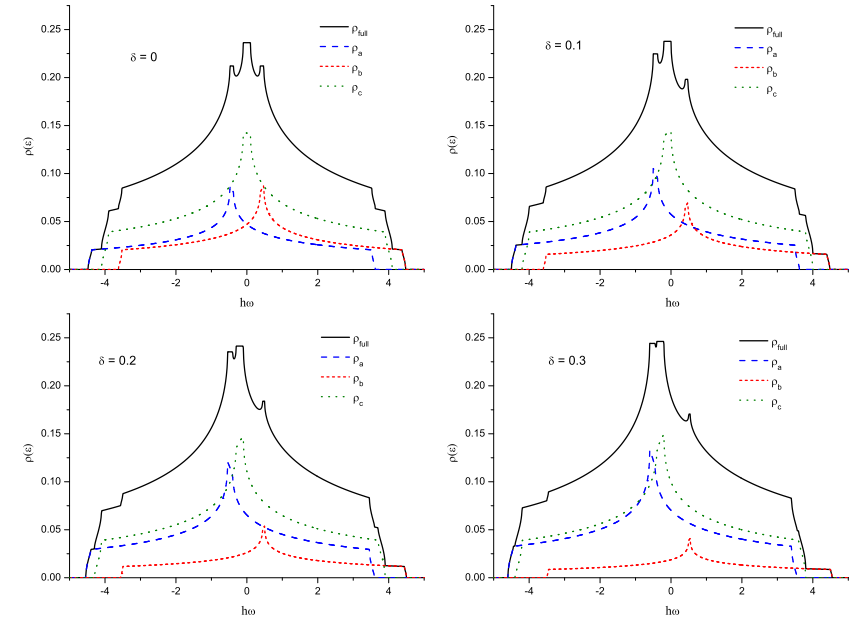


Рис. 5. Густина електронних станів для різних значень різниці вузлових енергій  $\delta$ . Суцільна крива відповідає повній густині станів, а штриховані зображають парціальні вклади від різних гілок електронного спектру. Всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_\perp$  ( $t = 0.3$ ,  $t' = 0.1$ ).

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{z_2^2(x) - \delta^2 - t^2}{[z_2(x) - z_1(x)][z_2(x) - z_3(x)]} \rho_{\perp} [\hbar\omega - \varepsilon_0 - z_2(x)] \\
& + \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{z_3^2(x) - \delta^2 - t^2}{[z_3(x) - z_1(x)][z_3(x) - z_2(x)]} \rho_{\perp} [\hbar\omega - \varepsilon_0 - z_3(x)],
\end{aligned}
\tag{4.7}$$

де  $\rho_{\perp}$  виражається через еліптичні інтеграли першого роду (як і у [6]) і розраховується числовим методом.

Оскільки зв'язок у  $Z$ -напрямку слабший (через більшу відстань), то розрахована на основі (4.7) густина станів ближча до двовимірної (рис. 5). Збільшення різниці вузлових енергій  $\delta$  робить густину станів асиметричною, що особливо виявляється на краях зони.

## 5. Висновки

Встановлено, що 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 від поздовжньої складової хвильового вектора демонструє індивідуальну поведінку, оскільки відповідає певному розв'язку рівняння для електронного спектру.

Загальна структура спектру електронних збуджень описується законом дисперсії, що поєднує одно- та двовимірні властивості (закон Фіваза) і в загальному характерний для шаруватих систем. Однак наявність стадійного впорядкування змінює період ґратки вздовж осі  $Z$ , перебудовує зону Брілюена і породжує згадані вище додаткові гілки спектру, значно ускладнюючи його вигляд.

Показано, що за рахунок адитивності поздовжніх і поперечних вкладів у енергію збудження, густина станів електронних збуджень в загальній формі може бути представленою 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.

Отримані криві густин електронних станів демонструють структуру з добре вираженим центральним піком, характерну для дво-

вимірних систем, як і можна було б сподіватися, оскільки поздовжній перенос значно слабший через більші відстані між пакетами. Однак помітний кросовер з одновимірною структурою.

Головною особливістю густина електронних станів такої системи є полімодальна структура кривих через наявність багатьох гілок у спектрі, що характеризується вираженою ступінчатою формою на краях зони. Оскільки число сходинок відповідає числу шарів у пакеті, цю властивість можна було би використати для контролю структури матриці. Хоча на практиці це може бути ускладнено розмиванням форми густини станів за рахунок суміші пакетів з різним числом шарів та іншими неоднорідностями досліджуваної системи.

## Література

1. Mooser E, Schlüter M. // *Nuovo Cimento*, 1973, 13B, 164.
2. I.I. Grygorchak, D.V. Matulka, F.O. Ivashchyshyn, O.S. Zaichenko, N.Ye. Mitina, M.M. Moskvina, *Supramolecular assemblies of configuration inorganic semiconductor/oligomer* // *PSE*, 2012, vol. 10, No. 3, 256.
3. Safran S.A., *Stage ordering in intercalation compound* // *Solid State Physics: Adv. Res. and Appl.*, 1987, vol. 40, 246–312.
4. Fivaz R., Mooser E. // *Phys. Rev.*, 1964, vol. 136, 833.
5. Fivaz R. // *J. Phys. Chem. Solids.*, 1967, vol. 28, 839.
6. K. Pesz, R.W. Munn, *Densities of states and anisotropy in tight-binding models* // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1986, vol. 19, 2499.