

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-15-08U

І.В. Стасюк, О.В. Величко

ЕЛЕКТРОННИЙ СПЕКТР ТА КВАНТОВА ЄМНІСТЬ
ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ПАКЕТНО-ВПОРЯДКОВАНИХ
ШАРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР

УДК: 536.763, 536.764, 537.9

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

Електронний спектр та квантова ємність інтеркальованих пакетно-впорядкованих шаруватих напівпровідникових структур

І.В. Стасюк, О.В. Величко

Анотація. Вивчено вплив інтеркаляції на електронну зонну структуру шаруваті наногібридної сполуки типу GaSe зі стадійним впорядкуванням, що формується пакетами з невеликим числом шарів. В основу розгляду покладено модифіковану версію періодичної моделі Андерсона. Розраховано густину електронних станів та досліджено електронний внесок у квантову ємність системи, інтеркальованої нейтральними домішками з лоренцовим розмиттям локальних рівнів, спричиненим електронними кореляціями. Виявлено та проаналізовано аномальну поведінку електронної складової ємності в області сингулярностей густини станів, що виникають при стадійному впорядкуванні та внаслідок ефектів гібридизації. Досліджено зміни у повній густині електронних станів та квантовій ємності, які виникають завдяки розширенню (Γ) домішкових рівнів та збільшенню концентрації (x) інтеркалянта.

Electron spectrum and quantum capacity of intercalated packet-ordered layered semiconducting structures

I.V. Stasyuk, O.V. Velychko

Abstract. Influence of intercalation on the electronic band structure of the layered nanohybrid compound of the GaSe-type with a stage ordering, formed by packets with the small number of layers, is studied within the modified version of the periodic Anderson model. Density of electron states (electron DOS) and electron contribution into quantum capacity of the system are calculated and analyzed for the case of neutral impurities with the local level broadening (of the Lorentzian-type) due to electron correlations. The anomalous behaviour of the electron components of capacity in the region of the DOS singularities (appearing due to stage ordering and hybridization effects) is revealed and studied. Changes in the total DOS and the quantum capacity because of impurity level broadening (Γ) and increase of the intercalant concentration (x) are investigated.

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/>)

Ігор Васильович Стасюк
Олег Володимирович Величко

ОПИС ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР В ПІДХОДІ
ПЕРІОДИЧНОЇ МОДЕЛІ АНДЕРСОНА

Роботу отримано 29 грудня 2014 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку відділом квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені

1. Вступ

Шаруваті напівпровідники досліджуються уже на протязі багатьох десятиліть [1]. Зокрема, селеніди галію та індію викликають значний інтерес через можливість їх застосування в приладах з нелінійною оптикою, сонячних батареях, високочутливих датчиках інфрачервоного випромінювання і тиску, у тензометрії, а також як твердотільні електрогенератори. Їх також вважають перспективними як матеріали, придатні для функціонування у ролі катодів твердотільних мікроаккумуляторів. Цьому сприяє особлива риса даних кристалів — легкість інтеркаляції атомів літію в простір між шарами без помітного збільшення об'єму, особливо у випадках, коли інтеркаляція можлива у широкому стехіометричному діапазоні [2].

Відомо, що при інтеркаляції відповідні атоми заходять у вандер-ваальсівські щілини між шарами. З метою покращення входження іонів інтеркалянта в матрицю чи створення принципової можливості проникнення навіть великих молекулярних груп (типу олігодиметиламіно-метакрилату [3, 4]) використовується методика стадійного впорядкування матеріалу-господаря (в даному випадку, монокристалі халькогенідів індію та селену) 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 [3], число шарів у пакеті в основному дорівнювало трьом). Слід зауважити, що конфігурації пакетного типу, коли інтеркалянт входить лише між пакетами, складеними з певного числа шарів, мають всі ознаки над'раток. Якщо після деінтеркаляції відстань між пакетами, збільшена під впливом атомів-гостей, зберігається, то утворюється над'ратка з чистої вихідної сполуки.

Хоча в цілому халькогеніди металів достатньо добре вивчені, роль інтеркаляції на мікроскопічному рівні все ще мало досліджена. Це стосується, зокрема, впливу інтеркаляції на структуру та особливості електронних спектрів, які у шаруватих кристалах мають суттєво анізотропний характер. Закон Фіваза, який стосується дисперсії енергії електронів і часто використовується, є занадто загальний. Розрахунки спектрів для реальних структур, які проводять різними методами — від більш простого наближення сильного зв'язку, що ґрунтується на використанні як базисних локалізованих атомних орбіталей (LCAO), до схем, які застосовують методику функціоналу густини (DFT) та *ab initio* підходи, — дають більш повну інформацію і є необхідними. Незважаючи на свою простоту, метод LCAO засвід-

чує свою придатність і відтворює основні особливості електронного спектру, отримані в рамках схеми ЛМТО, яка є варіантом DFT у наближенні локальної густини. Він виявився успішним і при розрахунках електронного спектру дво-, три- (і більше) шарового графену [5]. У надґратках чи гетероструктурах енергетичні щілини у спектрі електронів, пов'язані з рухом перпендикулярно до шарів, можуть накладатися на неперервний спектр, що описує рух електронів у шарах. Такий ефект у випадку пакетного впорядкування не досліджувався, як і не аналізувалися особливості самого електронного спектра.

В рамках дослідження даної тематики авторами раніше проведено розрахунки електронного спектру стадійно впорядкованого шаруватого кристалу зі структурою, що отримана після деінтеркаляції (коли розширені проміжки між сусідніми пакетами залишаються незаповненими) [6]. При обчисленнях використано підхід сильного зв'язку, який ґрунтується на схемі ЛСАО. Крім зонного спектру, розраховано густини електронних станів і проаналізовано їх особливості при різних співвідношеннях між значеннями основних енергетичних параметрів моделі. Розглянуто також електронні внески до теплоємності та діелектричної сприйнятливості пакетно-впорядкованих систем.

Наступним кроком [7] наших досліджень стало вивчення змін у електронному спектрі та густині електронних станів, спричинених впливом домішкових частинок, інтеркальованих у проміжки між пакетами. 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, враховано шляхом апроксимації форми локаторної функції Гріна за допомогою однорівневої моделі. Розглянуто ефекти, пов'язані з перебудовою та розщепленням енергетичного спектру, тонкою крайовою структурою основної та домішкової зон (що є наслідком стадійного впорядкування), появою псевдо-щілини у спектрі, зумовленої гібридаційним перемішуванням електронних станів.

Дана робота є логічним продовженням цього циклу досліджень інтеркальованих пакетно впорядкованих напівпровідникових сполук типу InSe. На відміну від попередньої, структура домішкового енергетичного спектру апроксимується за допомогою значно реалістичнішої моделі з розширеним рівнем, яка враховує ефекти загасання.

Буде досліджено зміни в густині електронних станів, зумовлених загасанням збуджень на інтеркальованих частинках.

У рамках такого підходу буде також проведено розрахунок електронного внеску у квантову ємність інтеркальованої системи. Буде досліджено залежність такої ємності від хімічного потенціалу електронів (що дає змогу описати вплив на неї зовнішнього електричного поля), а також розглянуто вплив таких факторів, як ефективне кореляційне розширення домішкового рівня та зміна температури.

2. Модельний гамільтоніан типу періодичної моделі Андерсона

Щоб зекономити час допитливого читача, коротко нагадаємо йому основні формули, отримані в попередній роботі [7], на яких базується дане дослідження.

Використаємо модель, схожу з періодичною моделлю Андерсона, яка описує електронні збудження в шаруватій матриці, інтеркальованій частинками (у загальному випадку, зі складним електронним спектром):

$$\hat{H} = \sum_k (\varepsilon_k - \mu) a_k^+ a_k + \sum_i \sum_p \lambda_p X_i^{pp} + \sum_i \sum_k (V_k e^{ikR_i} a_k^+ \xi_i + V_k^* e^{-ikR_i} \xi_i^+ a_k),$$

де перший доданок описує зонний спектр вихідної шаруватої структури (ε_k — енергія електронних збуджень з хвильовим вектором \mathbf{k} , μ — хімічний потенціал, a_k і a_k^+ — оператори знищення і народження електрона з відповідним хвильовим вектором), другий — структуру електронних рівнів інтеркальованих частинок (λ_p — енергія відповідного рівня, а X_i^{pp} — проєкційний оператор у цей рівень для i -ї частинки), а третій описує перенесення електрона через інтеркальовані частинки

$$\xi_i = \sum_{qq'} A_{qq'} X_i^{qq'}, \quad \xi_i^+ = \sum_{qq'} A_{qq'}^* X_i^{q'q} = \sum_{qq'} A_{q'q}^* X_i^{qq'}.$$

На основі цих виразів для комутаторів можна отримати відповідні двочасові функції Гріна:

$$\langle\langle X_i^{qq'} | a_{k'}^+ \rangle\rangle = \sum_{k_1} V_{k_1}^* e^{-ik_1 R_i} A_{qq'}^* \frac{\langle X^{qq} + X^{q'q'} \rangle}{\hbar\omega - \lambda_{q'} + \lambda_q} \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle,$$

а також функції Гріна для оператора ξ

$$\begin{aligned} \langle\langle \xi_i | a_{k'}^+ \rangle\rangle &= \sum_{qq'} A_{qq'} \langle\langle X_i^{qq'} | a_{k'}^+ \rangle\rangle = \sum_{k_1} V_{k_1}^* e^{-ik_1 R_i} g_0(\omega) \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle, \\ g_0(\omega) &= \sum_{qq'} A_{qq'} A_{qq'}^* \frac{\langle X^{qq} + X^{q'q'} \rangle}{\hbar\omega - \lambda_{q'} + \lambda_q}, \end{aligned}$$

де локатор $g_0(\omega)$ описує електронні стани на домішкових частинках. Отже, рівняння для функції Гріна, що описує одноелектронні збудження, матиме вигляд:

$$\hbar\omega \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle = \frac{\hbar}{2\pi} \delta_{kk'} + \varepsilon_k \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle + \sum_i V_k e^{ikR_i} \langle\langle \xi_i | a_{k'}^+ \rangle\rangle.$$

Остаточно, отримуємо

$$\begin{aligned} \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle &= \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\delta_{kk'}}{\hbar\omega - \varepsilon_k - |\tilde{V}_k|^2 g_0(\omega)}, \\ |\tilde{V}_k|^2 &= N |V_k|^2 = \sum_i V_k e^{ikR_i} \sum_{k_1} V_{k_1}^* e^{-ik_1 R_i}. \end{aligned}$$

3. Густина станів для інтеркальованої системи

Якщо виділити дійсну й уявну частини, то у загальному випадку функція Гріна для операторів знищення і народження електрона виглядатиме так:

$$\langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) - i \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega) + i\varepsilon}.$$

де

$$g_0(\omega + i\varepsilon) = g_0'(\omega) + i g_0''(\omega)$$

є одновузловою функцією Гріна (локатор) на інтеркальованій частинці. Таким чином, можна виділити два випадки.

1. В інтервалі частот, де $g_0''(\omega) \neq 0$, маємо:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) - i \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) + i \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)}{\left[\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega)\right]^2 + \left[\frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)\right]^2}. \end{aligned}$$

Відповідна уявна частина функції Гріна матиме вигляд

$$\text{Im} \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \frac{i \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)}{\left[\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega)\right]^2 + \left[\frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)\right]^2}.$$

2. Для інтервалу частот, де $g_0''(\omega) = 0$, отримаємо:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) + i\varepsilon}, \\ \text{Im} \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} &= -\frac{1}{2} \delta \left[\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) \right]. \end{aligned}$$

Вибір вигляду модельної функції Гріна $g_0(\omega)$ є неоднозначною задачею і залежить від структури та розміру інтеркальованих частинки.

4. Домішка з електронним рівнем, розширення за рахунок одновузлової міжелектронної взаємодії (процесів розсіяння)

Локаторна функція g_0 береться у вигляді:

$$g_0(\omega) = \frac{b}{\hbar\omega - \lambda_0 + i\Gamma} \equiv \frac{b/\hbar}{\omega - \lambda_0/\hbar + i\gamma}. \quad (4.1)$$

Присутність уявної частини у спектрі енергій свідчить про скінченний час життя електрона на даному рівні (т.зв. загасання). Можна явно виділити дійсну і уявну частини

$$g_0'(\omega) = \frac{b}{\hbar} \frac{1}{\omega - \lambda_0/\hbar}, \quad g_0''(\omega) = -\frac{b}{\hbar} \frac{\gamma}{(\omega - \lambda_0/\hbar)^2 + \gamma^2}; \quad (4.2)$$

у даному випадку $g_0'' \neq 0$ для будь-яких частот.

Зауважимо, що лоренцова форма уявної частини функції $g_0(\omega)$ може також бути використана при моделюванні багаторівневого електронного спектру, коли домішка має складну будову (наприклад, це може стосуватися інтеркальованих груп чи молекул [8]).

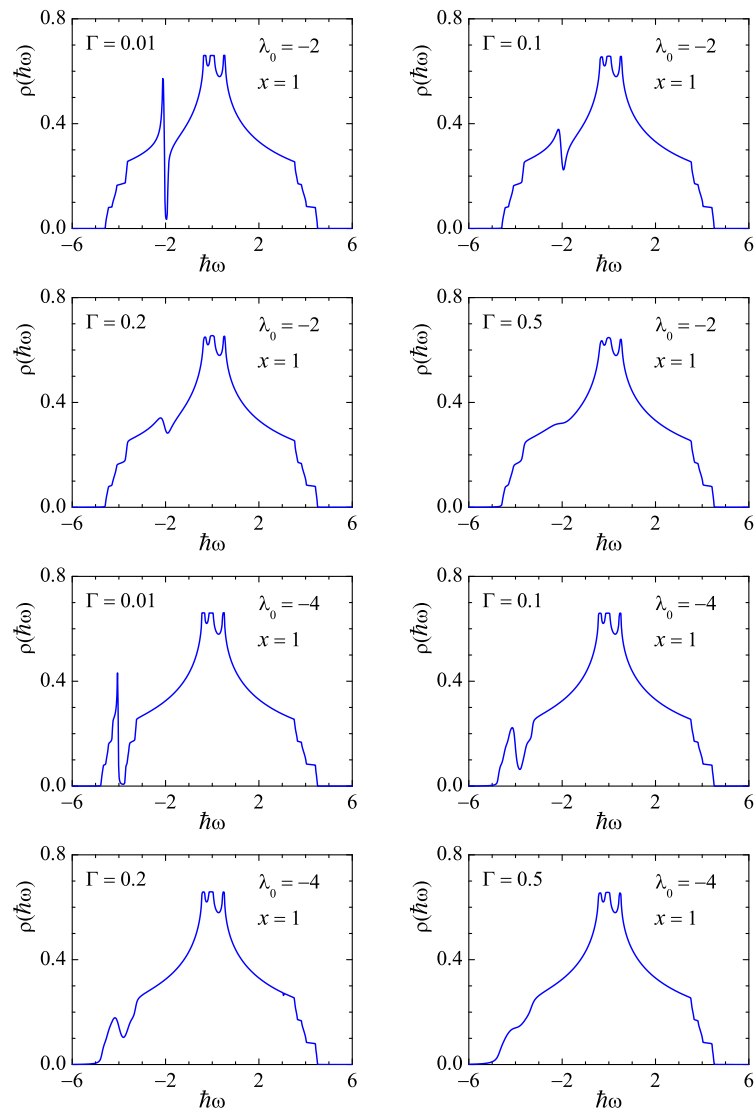


Рис. 1. Густина електронних енергетичних станів інтеркальованої системи при різному ступені розширення (Γ) домішкового рівня та різному його розташуванні (λ_0); у всіх випадках $x = 1$.

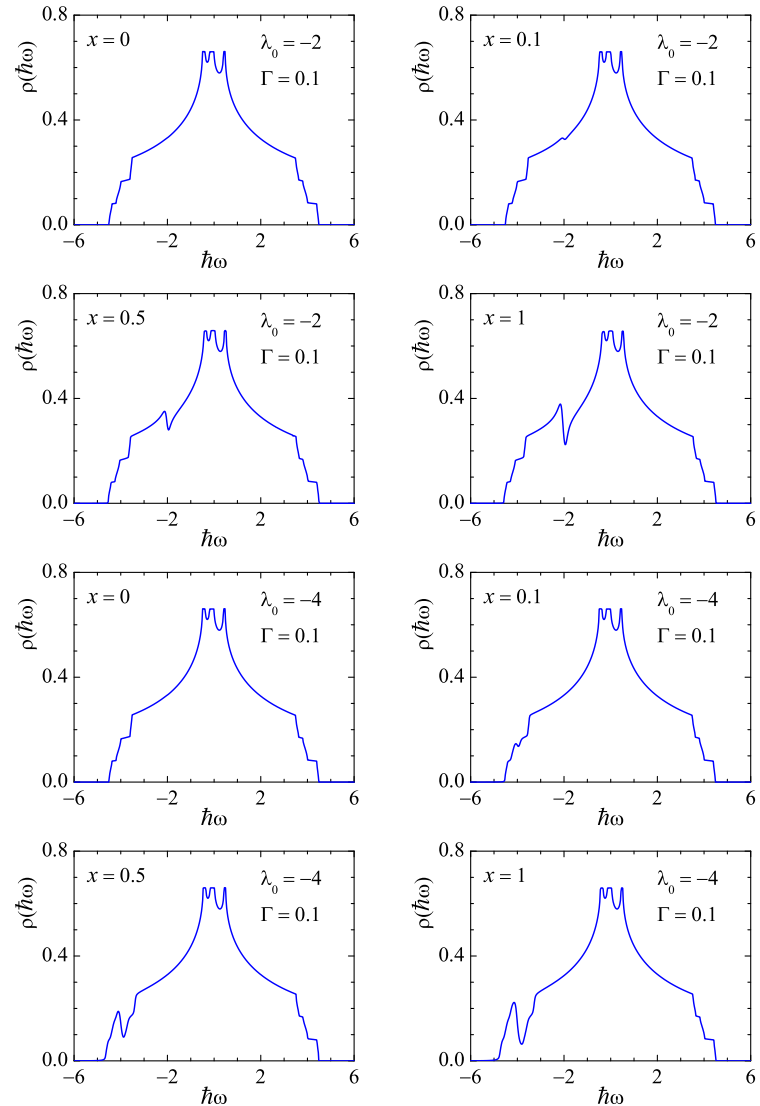


Рис. 2. Густина електронних енергетичних станів інтеркальованої системи при різних концентраціях (x) інтеркалянта та різному розташуванні (λ_0) домішкового рівня (випадок розширеного рівня, $\Gamma = 0.1$).

Для уявної частини повної електронної функції Гріна маємо тепер вираз

$$\text{Im}\langle\langle a_k|a_k^+\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = -\frac{1}{2\pi}\tilde{b}\frac{\gamma}{(\omega-\lambda_0/\hbar)^2+\gamma^2}\times \\ \times \left[\left(\omega - \varepsilon_k/\hbar - \frac{\tilde{b}}{\omega-\lambda_0/\hbar} \right) + \left(\tilde{b}\frac{\gamma}{(\omega-\lambda_0/\hbar)^2+\gamma^2} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (4.3)$$

Відповідно, повна густина електронних станів після переходу до інтегрування з «незбуреною» густиною ρ_0 запишеться у вигляді

$$\rho(\hbar\omega) = \frac{1}{\hbar}\rho(\omega) = \frac{2}{\pi} \int dy \rho_0(y) \frac{b_1\Gamma}{(\hbar\omega-\lambda_0)^2+\Gamma^2} \times \\ \times \left[\left(\hbar\omega - y - \frac{b_1}{\hbar\omega-\lambda_0} \right)^2 + \left(\frac{b_1\Gamma}{(\hbar\omega-\lambda_0)^2+\Gamma^2} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (4.4)$$

де $b_1 = |\tilde{V}_k|^2 b \equiv x|V_k|^2 b \equiv xw$.

Результати числового розрахунку функції $\rho(\hbar\omega)$, проведеного при використанні, як і у попередньому випадку, незбуреної густини зонних станів $\rho_0(y)$ для шаруватого кристалу з пакетним впорядкуванням (три шари у пакеті), подано на рис. 1 та 2. Легко бачити, що у моделі з розширеним рівнем домішкова зона також стає ширшою, її краї згладжуються і при наростанні параметра Γ щілина у спектрі зникає. Цей ефект має місце як при початковому розміщенні домішкового рівня λ_0 нижче основної зони ($\lambda = -4,0$, див. на рисунках), так і при накладанні його на зону ($\lambda_0 = -2,0$). У першому з цих випадків деформація густини станів в околі нижнього краю зони є значною (рис. 1).

Зміни у формі функції $\rho(\hbar\omega)$ при різному ступені інтеркаляції x проілюстровано для моделі з розширеним рівнем λ_0 на рис. 2. Збільшення концентрації x приводить, в першу чергу, до появи псевдощілини у спектрі і збільшення глибини пов'язаного з нею локального мінімуму густини станів. Додатковий пік на функції $\rho(\hbar\omega)$, який при цьому виникає, можна пов'язувати з т.зв. віртуальними домішковими станами (які звичайно прийнято вважати результатом накладання домішкової зони на основну).

5. Електронні внески у квантову ємність

Проведений у попередніх підрозділах розрахунок густини електронних станів для інтеркальованого кристалу дає можливість обчисли-

ти внески як електронів провідності, так і електронів на домішкових зонах чи рівнях у т.зв. квантову ємність системи [9]. Остання визначається як похідна від повного заряду, пов'язаного із згаданими електронами, по потенціалу прикладеного електричного поля.

$$C = \frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\partial eN_{\text{el}}}{\partial V} \equiv \frac{\partial}{\partial V} e \sum_k \langle a_k^+ a_k \rangle. \quad (5.1)$$

Оскільки при наявності поля $\mu \rightarrow \mu + eV$, це співвідношення можна переписати як

$$c = \frac{e^2}{N} \frac{\partial N_{\text{el}}}{\partial \mu} = \frac{e^2}{N} \sum_k \frac{\partial \langle a_k^+ a_k \rangle}{\partial \mu}, \quad (5.2)$$

де $c = C/N$ – питома ємність (віднесена до однієї комірки ґратки).

Використаємо співвідношення, відоме з теорії двочасових температурних функцій Гріна (див. [10]), яке пов'язує кореляційну функцію з уявною частиною функції Гріна. Для Фермі-статистики

$$\langle a_k^+ a_k \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{-2 \text{Im}\langle\langle a_k|a_k^+\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} + 1} \quad (5.3)$$

і, використавши формулу для повної густини станів, матимемо

$$\frac{1}{N} \sum_k \langle a_k^+ a_k \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho(\omega) d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} + 1} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho(\hbar\omega) d(\hbar\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} + 1}. \quad (5.4)$$

Тут при усередненні за великим канонічним розподілом необхідно замінити

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} + 1} \rightarrow \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega-\mu)} + 1}.$$

Після підстановки (5.4) у формулу (5.2) отримуємо для питомої ємності наступний вираз

$$c = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\hbar\omega) \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega-\mu)} + 1} \right) d(\hbar\omega) = \\ = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\hbar\omega) \frac{\beta e^{\beta(\hbar\omega-\mu)}}{(e^{\beta(\hbar\omega-\mu)} + 1)^2} d(\hbar\omega). \quad (5.5)$$

При прямуванні температури до абсолютного нуля похідна від роз-

поділу Фермі прямує до δ -функції

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega - \mu)} + 1} \right) \rightarrow \delta(\hbar\omega - \mu_F). \quad (5.6)$$

У цій границі $\mu \rightarrow \mu_F$ і

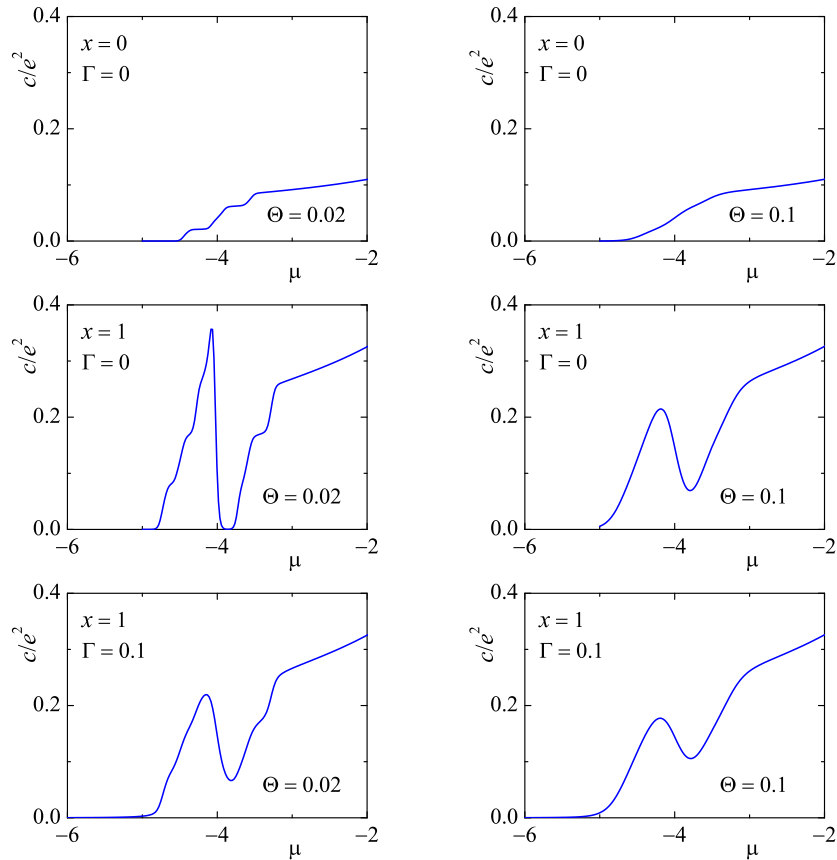


Рис. 3. Електронний внесок у квантову ємність шаруватого кристалу з стадійним впорядкуванням. Проілюстровано вплив інтеркаляції на залежність функції c/e^2 від хімічного потенціалу електронів біля нижнього краю електронної зони ((а): неінтеркальована система ($x = 0$); (б): $x = 1$; $\lambda_0 = -4.0$; $\Gamma = 0$; (в): $x = 1$; $\lambda_0 = -4.0$; $\Gamma = 0.1$) при температурах $\Theta = 0.02$ і $\Theta = 0.1$ ($\Theta = k_B T$ в одиницях t_\perp).

$$c = e^2 \rho(\mu_F), \quad (5.7)$$

де μ_F — рівень Фермі для електронів.

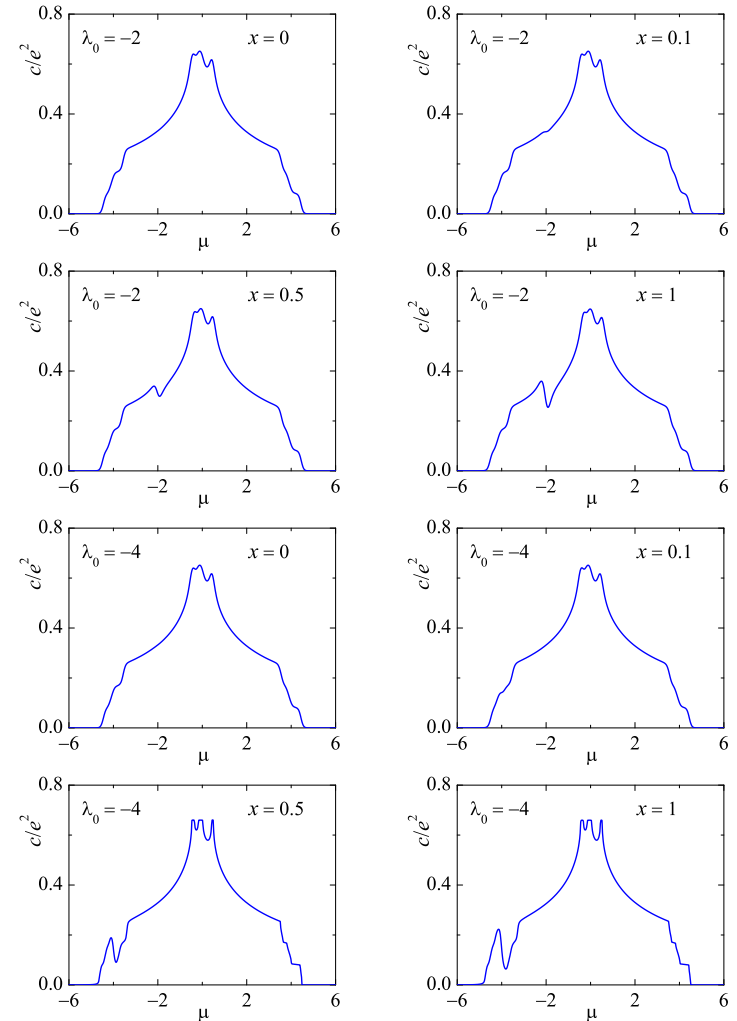


Рис. 4. Електронний внесок у квантову ємність шаруватого кристалу з стадійним впорядкуванням при різних концентраціях (x) інтеркалянта. Показано залежність c/e^2 від μ при $\lambda_0 = -4.0$ (а) і $\lambda_0 = -2.0$ (б); $\Gamma = 0.1$; $\Theta = 0.05$.

Таким чином, густина електронних станів визначає поведінку квантової ємності електронної підсистеми при $T \rightarrow 0$. Оскільки при наявності потенціалу $V \mu_F \rightarrow \mu_F + eV$, можна тим самим досліджувати польову залежність ємності (те ж стосується і відмінних від нуля температур).

На рис. 3 представлено графіки залежності $c(\mu)$, розраховані за формулою (5.5) у трьох випадках: (а) — неінтеркальованого кристалу; (б) — інтеркальованого з максимальним заповненням ($x = 1$) домішковими частинками, які описуються простою однорівневою електронною моделлю ($\Gamma = 0$); (в) — інтеркальованого кристалу ($x = 1$), з використанням моделі з розширеним електронним рівнем ($\Gamma = 0,1$); наведено результати, що відповідають двом різним температурам: $\Theta = 0,02$ і $\Theta = 0,1$ ($\Theta = k_B T$ в одиницях t_\perp). Наявність домішкової зони біля нижнього краю основної суттєво впливає на величину квантової електронної ємності та форму її залежності від хімічного потенціалу електронів (при $T = 0$ ця залежність визначається безпосередньо функцією $\rho(\mu)$). Абсолютні значення ємності збільшуються у порівнянні з чистим (неінтеркальованим) кристалом в середньому втричі (а у максимумі домішкового піка й значно більше), а сама її залежність від μ стає сильно немонотонною (мінімум, що при цьому з'являється, відповідає псевдощільні у густині станів $\rho(\hbar\omega)$). Підвищення температури згладжує залежність $c(\mu)$, зменшуючи амплітуду змін ємності в області немонотонності.

Хід кривої $c(\mu)$ при різних концентраціях інтеркалянта та різних розташуваннях домішкового рівня λ_0 (із ступенем розмиття $\Gamma = 0,1$) подано на рис. 4. Графіки демонструють наростання аномалій і немонотонностей у поведінці квантової ємності як функції μ у тих областях значень хімічного потенціалу електронів, які відповідають положенню вихідного електронного рівня домішкової частинки.

6. Числові оцінки

Поданий вище графічний матеріал зображено у безрозмірному вигляді, нормуючи величини, що мають розмірність енергії, на параметр t_\perp , який є матричним елементом електронного перенесення між найближчими сусідніми атомами у ковалентно зв'язаному шарі (при модельному описі в рамках схеми LCAO). За різними оцінками, у тому числі у відповідності з результатами *ab-initio* розрахунків [11], t_\perp може складати $0,8 \dots 1,5$ еВ. Значенню $|V_k|^2 b = 0,2$ у безрозмірних одиницях відповідає оцінка $|V_k| \sim 0,4 \dots 0,55$ еВ (при $b \sim 1$), що лежить у межах можливих значень інтеграла перекриття, який визна-

чає гібридизацію електронних станів на домішці із зонними станами. Якщо $t_\perp = 1,0$ еВ, то безрозмірній температурі $\Theta = 0,02$ відповідає абсолютне значення $T = 232$ К.

Можна оцінити абсолютну величину розрахованої квантової ємності $c = C/N$. Для $\rho = 0,1$ (взятого у безрозмірних одиницях) при t_\perp , що може приймати значення у згаданих межах, матимемо $\rho = 0,07 \dots 0,125$ еВ⁻¹. Відповідно, отримуємо $e^2 \rho = (1,12 \dots 2,0) \cdot 10^{-20}$ Ф, що дає оцінку для c при нульовій температурі. Від ємності, що припадає на одну комірку, можна перейти до ємності, віднесеної до одиниці об'єму. Якщо взяти об'єм комірки $v_c = 6,25 \cdot 10^{-22}$ см³ (що відповідає комірни $5 \times 5 \times 25$ Å, яка може розглядатися як ефективна для пакетно впорядкованої ґратки з трьома шарами у пакеті), то ємність, що припадає на 1 см³ кристалу, складатиме $(1,8 \dots 3,2)$ Ф. Очевидно, що дана оцінка стосується лише електронного внеску. Повна квантова ємність матиме ще внесок від інтеркальованих іонів, які несуть електричний заряд [12]. Заповнення ними позицій у кристалі та пов'язаний з цим перерозподіл заряду визначають другу, не менш важливу, складову ємності.

7. Висновки

Незважаючи на спрощений підхід, отриманий аналітичний опис інтеркальованої шаруватої системи з пакетним впорядкуванням дозволив дослідити зміни її електронних властивостей під дією інтеркаляції. Основна перебудова електронного 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.

У рамках такого підходу проведено також розрахунок електронного внеску у квантову ємність інтеркальованої системи. Досліджено її залежність 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.

Література

1. Mooser E., Schlüter M. The band-gap excitons in gallium selenide // *Il Nuovo Cimento B*. –1973. –V.18, N.1. –P.164–208.
 2. Григорчак И. И., Ковалюк З. Д., Минтянский И. В. Фотополяризационные процессы в интеркалатах Li_xGaSe и Li_xInSe // *ФТТ*. –1989. –Т.31, в.2. –С.222–224.
 3. Grygorchak I. I., Matulka D. V., Ivashchyshyn F. O., Zaichenko O. S., Mitina N. Ye., Moskvina M. M. Supramolecular assemblies of configuration inorganic semiconductor/oligomer // *PSE*. –2012. –V.10, N.3. –P.256–262.
 4. Safran S. A. Stage ordering in intercalation compounds // *Solid State Physics: Adv. Res. and Appl.* Edit. by Ehrenreich H. and Turnbull D. (Academic Press, Orlando). –1987. –V.40. –P.183–246.
 5. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.* –2009. –V.81, N.1. –P.109–162.
 6. Стасюк І. В., Величко О. В. Дослідження електронних станів у сильно анізотропних шаруватих структурах зі стадійним впорядкуванням // *Журнал фізичних досліджень*. –2014. –Т.18, №2/3. –С.2002:1-9.
 7. Стасюк І. В., Величко О. В. Опис інтеркальованих шаруватих структур в підході періодичної моделі Андерсона. –Львів: 2014. –11 с. (Препр./ НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-14-07U).
 8. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles // *Chemical Reviews*. –2008. –V.108, N.3. –P.845–910.
 9. Luryi S. Quantum capacitance devices // *Appl. Phys. Lett.* –1988. –V.52, N.6. –P.501–503.
 10. Зубарев Д. Н. Двухвременные функции Грина в статистической физике // *УФН*. –1960. –Т.71, №5. –С.71–116.
 11. Wang Q. H., Kalantar-Zadeh K., Kis A., Coleman J. N., Strano M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides // *Nature nanotechnology*. –2012. –V.7, N.11. –P.699–712.
 12. Mysakovych T. S., Stasyuk I. V. Pseudospin–electron model of intercalation // *J. Phys. Stud.* –2007. –V.11, N.2. –P.195–199.
-

CONDENSED MATTER PHYSICS

The journal **Condensed Matter Physics** is founded in 1993 and published by Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine.

AIMS AND SCOPE: The journal **Condensed Matter Physics** contains research and review articles in the field of statistical mechanics and condensed matter theory. The main attention is paid to physics of solid, liquid and amorphous systems, phase equilibria and phase transitions, thermal, structural, electric, magnetic and optical properties of condensed matter. Condensed Matter Physics is published quarterly.

ABSTRACTED/INDEXED IN: Chemical Abstract Service, Current Contents/Physical, Chemical&Earth Sciences; ISI Science Citation Index-Expanded, ISI Alerting Services; INSPEC; "Referatyvnyj Zhurnal"; "Dzherelo".

EDITOR IN CHIEF: Ihor Yukhnovskii.

EDITORIAL BOARD: T. Arimitsu, *Tsukuba*; J.-P. Badiali, *Paris*; B. Berche, *Nancy*; T. Bryk (Associate Editor), *Lviv*; J.-M. Caillol, *Orsay*; C. von Ferber, *Coventry*; R. Folk, *Linz*; L.E. Gonzalez, *Valladolid*; D. Henderson, *Provo*; F. Hirata, *Okazaki*; Yu. Holovatch (Associate Editor), *Lviv*; M. Holovko (Associate Editor), *Lviv*; O. Ivankiv (Managing Editor), *Lviv*; Ja. Ilnytskyi (Assistant Editor), *Lviv*; N. Jakse, *Grenoble*; W. Janke, *Leipzig*; J. Jedrzejewski, *Wroclaw*; Yu. Kalyuzhnyi, *Lviv*; R. Kenna, *Coventry*; M. Korynevskii, *Lviv*; Yu. Kozitsky, *Lublin*; M. Kozlovskii, *Lviv*; O. Lavrentovich, *Kent*; M. Lebovka, *Kyiv*; R. Lemanski, *Wroclaw*; R. Levitskii, *Lviv*; V. Loktev, *Kyiv*; E. Lomba, *Madrid*; O. Makhanets, *Chernivtsi*; V. Morozov, *Moscow*; I. Mryglod (Associate Editor), *Lviv*; O. Patsahan (Assistant Editor), *Lviv*; O. Pizio, *Mexico*; N. Plakida, *Dubna*; G. Ruocco, *Rome*; A. Seitsonen, *Zürich*; S. Sharapov, *Kyiv*; Ya. Shchur, *Lviv*; A. Shvaika (Associate Editor), *Lviv*; S. Sokołowski, *Lublin*; I. Stasyuk (Associate Editor), *Lviv*; J. Strečka, *Košice*; S. Thurner, *Vienna*; M. Tokarchuk, *Lviv*; I. Vakarchuk, *Lviv*; V. Vlachy, *Ljubljana*; A. Zagorodny, *Kyiv*

CONTACT INFORMATION:

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., 79011 Lviv, Ukraine
Tel: +38(032)2761978; Fax: +38(032)2761158
E-mail: cmp@icmp.lviv.ua <http://www.icmp.lviv.ua>