

УДК 621.315.59:538.915
PACS 71.20.-b

ЗОННА СТРУКТУРА GaSe З ГОСТЬОВИМИ КОМПОНЕНТАМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Н. Товстюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: Ntovstyuk@gmail.com*

В моделі віртуального кристалу розраховано густину електронних станів шаруватого кристалу, інтеркальованого гостьовими компонентами різної природи з врахуванням заповнення як октаедричних, так і тетраедричних порожнин. Встановлено, що зсув щілини в густині електронних станів зумовлений в першу чергу природою інтеркалянта, тобто взаємним розташуванням відповідних рівнів обох типів інтеркалянта та середніми концентраціями заповнення ними обох порожнин. У випадку, коли один тип інтеркалянта дає локалізований рівень в забороненій зоні, а інший – резонансний в зоні провідності, щілина взагалі зникає.

Ключові слова: густина станів, міжвузлові порожнини, концентрація інтеркалянта

1 Вступ

Актуальними сьогодні з точки зору технічного застосування залишаються шаруваті кристали, як об'єкти в яких інтеркаляцією, тобто введенням в ван дер Ваальсові щілини чужорідних атомів, можна формувати супра-молекулярні структури [1–3]. Можливість інтеркаляції та деінтеркаляції (виведення з ван дер Ваальсових щілин шаруватих кристалів чужорідних атомів), призвела до активного застосування таких кристалів у джерелах енергії [4], у системах накопичення водню [5], тощо. Процес інтеркаляції, окрім впливу на іонну провідність змішаних електроніонних провідників, може бути ефективним методом формування твердоелектролітних систем - надзвичайно важливих для практичного застосування. Останнім часом цей напрям збагатився і теоретичними дослідженнями фазових переходів за умови врахування як прямої взаємодії іона інтеркалянта з атомом шару, так і взаємодії інтеркалянт-інтеркалянта в рамках псевдоспін-електронної моделі [6]. Ефекти від'ємної диференційної провідності, пов'язані з пастковими центрами, виявляються у цікавих фотоелектронних властивостях. Крім того, інтеркаляцією шаруватих кристалів можна створювати системи з модульованими структурами [7], які можуть

стати фундаментом нанотехнологій для матрично ізольованих структур. Саме з інтеркалюванням інтеркалатними наноструктурами пов'язаний суттєвий поступ у гібридній спінтроніці [8]. У певних випадках інтеркальованого шаруватого кристала чужорідні атоми чи молекули деякою мірою поведуться як незалежна система, оскільки зберігають майже ті самі властивості, що й до їхнього впровадження. У ван дер Ваальсовій щілині кристалу такі атоми утворюють моношарові площини, а отже, їх можна розглядати як 2D-вимірні наноструктури. Очевидно, що зміни в електронному спектрі інтеркальованого шаруватого кристаллу в тій чи іншій мірі впливають на термодинамічні, кінетичні та магнітні властивості отриманих інтеркалатів. У роботі проведено дослідження густини електронних станів шаруватого кристаллу GaSe інтеркальованого різними за природою інтеркалянтами.

Модель

Відомо [9,10], що інтеркалянт у Ван дер Ваальсовій порожнині може займати тетраедричні T_1 і T_2 і октаедричні O порожнини (рис. 1). Розташовуючись у одній з цих порожнин інтеркалянт взаємодіє з 4-ма (у позиції T_1 і T_2), або шістьма (у позиції O) найближчими атомами ґратки

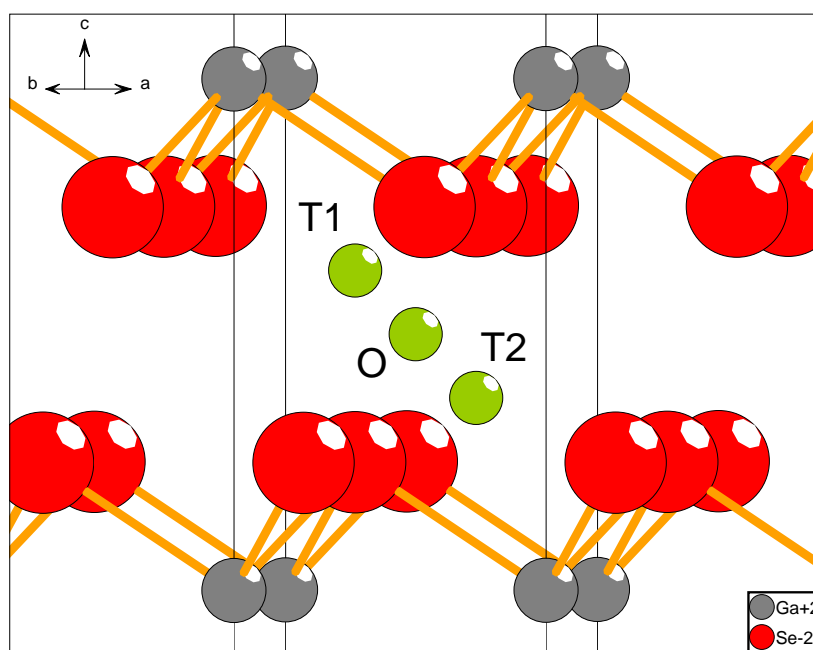


Рис. 1. Розташування інтеркалянта в тетраедричних (T_1 і T_2) і октаедричній (позиція O) порожнинах GaSe.

Побудуємо гамільтоніан електронної підсистеми в матриці шаруватого кристаллу з інтеркальованими в ньому N_0 атомами. Вводимо квантовану хвильову функцію у

вигляді розкладу за хвильовими функціями електрона на атомі шаруватого кристала $\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$, та хвильовими функціями електрона $\varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ і $\chi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r})$ на атомі інтеркалянта у різних міжвузлових позиціях

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{n}} p_1(\mathbf{n}) a_{\mathbf{n}} \chi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{n}} p_2(\mathbf{n}) b_{\mathbf{n}} \varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

де сума береться по всіх комірках; ймовірність $p_{1,2}(\mathbf{n}) = 1$ у випадку, коли в \mathbf{n} -ій комірці у позиції 1 або 2 присутній інтеркалянт, в протилежному випадку $p_{1,2}(\mathbf{n}) = 0$.

У випадку одноелектронного підходу перейдемо до представлення вторинного квантування на гамільтоніані $H(\mathbf{r})$ операторних функціях (1):

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} t(\mathbf{n}, \mathbf{n}') c_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}'} + \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} p_1(\mathbf{n}) p_1(\mathbf{n}') t_{i_1}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') a_{\mathbf{n}}^+ a_{\mathbf{n}'} + \\ & + \sum_{\mathbf{n}} p_1(\mathbf{n}) \varepsilon_1^{(0)} a_{\mathbf{n}}^+ a_{\mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} p_2(\mathbf{n}) p_2(\mathbf{n}') t_{i_2}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}'} \\ & + \sum_{\mathbf{n}} p_2(\mathbf{n}) \varepsilon_2^{(0)} b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}} + \left[\sum_{\mathbf{n}} p_1(\mathbf{n}) V_1 a_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}} + h.c. \right] + \\ & + \left[\sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} p_1(\mathbf{n}) V_1 \mathbf{n}, \mathbf{n}' a_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}} + h.c. \right] + \left[\sum_{\mathbf{n}} p_2(\mathbf{n}) V_2 b_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}} + h.c. \right] + \\ & + \left[\sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} p_2(\mathbf{n}) V_2 \mathbf{n}, \mathbf{n}' b_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}} + h.c. \right] + \left[\sum_{\mathbf{n}} p_1(\mathbf{n}) p_2(\mathbf{n}) V_{12} a_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}} + h.c. \right] \end{aligned} \quad (2)$$

Запишемо гамільтоніан системи (2) у наближенні віртуального кристала, тобто коли інтеркалянт з однаковою імовірністю, $p_1 = N_1/N = const$, $p_2 = N_2/N = const$, $p = p_1 + p_2 = N_0/N = const$, попадає в кожену комірку. Тоді (2)

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} t(\mathbf{n}, \mathbf{n}') c_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}'} + p_1^2 \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} t_{i_1}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') a_{\mathbf{n}}^+ a_{\mathbf{n}'} + p_1 \sum_{\mathbf{n}} \varepsilon_1^{(0)} a_{\mathbf{n}}^+ a_{\mathbf{n}} + \\ & + p_2^2 \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} t_{i_2}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}'} p_2 \sum_{\mathbf{n}} \varepsilon_2^{(0)} b_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}} + \left[p_1 \sum_{\mathbf{n}} V_{01} a_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}} + h.c. \right] + \\ & + \left[p_1 \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} V_1(\mathbf{n}, \mathbf{n}') a_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}} + h.c. \right] + \left[p_2 \sum_{\mathbf{n}} V_{02} b_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}} + h.c. \right] + \\ & + \left[p_2 \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} V_2(\mathbf{n}, \mathbf{n}') b_{\mathbf{n}}^+ c_{\mathbf{n}} + h.c. \right] + \left[p_1 p_2 \sum_{\mathbf{n}} V_{12}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') a_{\mathbf{n}}^+ b_{\mathbf{n}} + h.c. \right], \end{aligned} \quad (3)$$

вище $t(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \int \psi_{\mathbf{n}}^*(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{n}'}(\mathbf{r}) d\tau$ другий і третій доданки – електронне перемішування $t_1(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \int \chi_{\mathbf{n}}^*(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \chi_{\mathbf{n}'}(\mathbf{r}) d\tau$, $t_2(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = \int \varphi_{\mathbf{n}}^*(\mathbf{r}) H(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{n}'}(\mathbf{r}) d\tau$ в підсистемі інтеркалянта, а останні члени описують електронне перемішування вузлів ґратки і інтеркалянта в одній і сусідніх комірках, відповідно.

У моделі віртуального кристала справедливе наближення

$$t(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = t(\mathbf{n} - \mathbf{n}'); t_{i1, i2}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = t_{i1, i2}(\mathbf{n} - \mathbf{n}'); V_{1,2}(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = V_{1,2}(\mathbf{n} - \mathbf{n}'); \quad (4)$$

Використовуючи фур'є-представлення операторів $c_{\mathbf{n}}, a_{\mathbf{n}}, b_{\mathbf{n}}$, тобто

$$c_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}); a_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}); b_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{n}); \quad (5)$$

перепишемо гамільтоніан (4) в квазіімпульсному зображенні:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_c(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} + p_1^2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_1(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \\ & + p_2^2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_2(\mathbf{k}) b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + p_1 \sum_{\mathbf{k}} V_1(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \\ & + p_2 \sum_{\mathbf{k}} V_2(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}} + p_1 p_2 \sum_{\mathbf{k}} V_{12}(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (6)$$

де $\varepsilon_c(\mathbf{k})$ збігається з законом дисперсії зони провідності шаруватого кристалу

$$\varepsilon_c(\mathbf{k}) = \alpha(k_x^2 + k_y^2) + t(1 - \cos(k_z d_z)) \quad (7)$$

В (7) α - ефективна маса електрона в площині шару, t - величина електронного переміщення між найближчими шарами вздовж нормалі до них, тут і нижче $\hbar = 1$. Вибір наближення ефективної маси для опису електронів у площині шарів XOY і сильного зв'язку по нормалі до них оправданий істотною різницею хімічного зв'язку в різних кристалографічних напрямках ШК, густина електронних станів якого подана на рис.2а. Дві додаткові зони, створені електронною підсистемою інтеркалянта в O і T порожнинах, описуються, як і зона провідності, законом Фіваза $\varepsilon_1(\mathbf{k})$, $\varepsilon_2(\mathbf{k})$ з різними ефективними масами в площині шарів α_1 , α_2 і різним електронним переміщенням вздовж головної кристалографічної осі C t_1 , t_2 і відповідною густиною електронних станів (рис.2б)

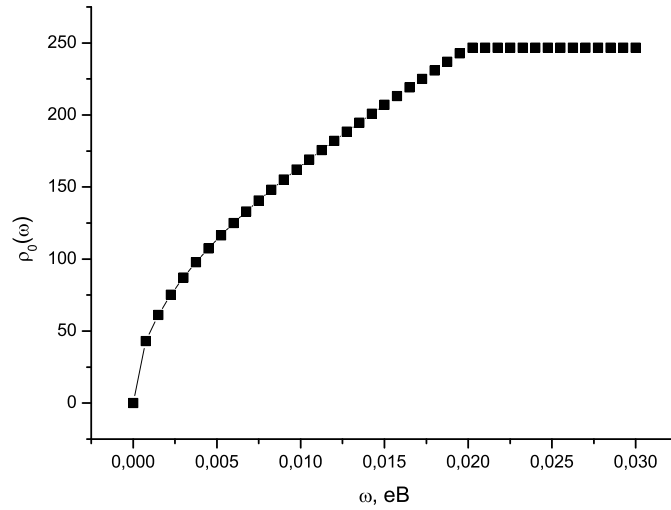
$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\mathbf{k}) = & \alpha_1(k_x^2 + k_y^2) + t_1(1 - \cos(k_z d_z)) + \varepsilon_1^0/p_1 \\ \varepsilon_2(\mathbf{k}) = & \alpha_2(k_x^2 + k_y^2) + t_2(1 - \cos(k_z d_z)) + \varepsilon_2^0/p_2, \end{aligned} \quad (8)$$

а $V(\mathbf{k})$ фур'є-зображення $V_0 + V(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$

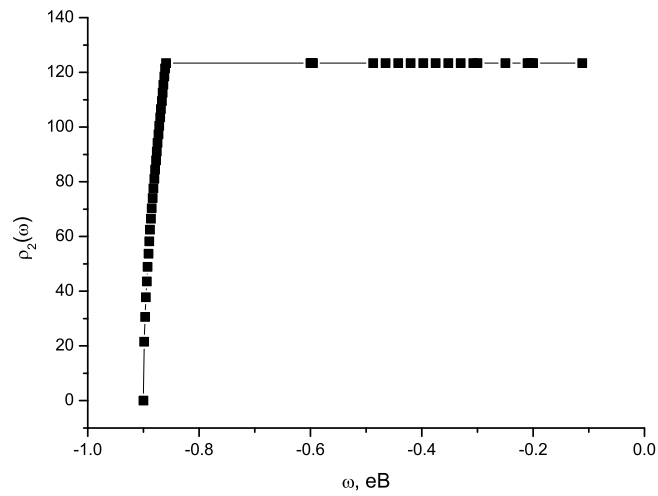
Оскільки інтеркалянт в O і T порожнинах оточений різною кількістю найближчих атомів, вважаємо, що основний стан електрона локалізованого на інтеркалянта в них відрізняється своїм розміщенням відносно дна зони провідності $\varepsilon_1^0 < \varepsilon_2^0$, а тому дно кожної з цих зон віртуального кристалу відраховується від ε_1^0/p_1 і ε_2^0/p_2 , де p_1 , p_2 - середні концентрації інтеркалянта у цих порожнинах відповідно.

Розглянемо двочасові запізнювальні функції Гріна для $\langle\langle c_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$ ґратки і для інтеркалянта $\langle\langle a_{\mathbf{k}} | a_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$ $\langle\langle b_{\mathbf{k}} | b_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$ Рівняння руху для $\langle\langle c_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle$ і нею породжених функцій Гріна мають вигляд (9)

$$\begin{aligned} \omega \langle\langle c_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle = & \delta_{k, k'} \varepsilon_c(\mathbf{k}) \langle\langle c_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle + p_1 V_1 \langle\langle a_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle + p_2 V_2 \langle\langle b_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle \\ \omega \langle\langle a_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle = & 0 + p_1^2 \varepsilon_1(\mathbf{k}) \langle\langle a_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle + p_1 V_1^* \langle\langle c_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle + p_1 p_2 V_{12} \langle\langle b_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle \\ \omega \langle\langle b_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle = & 0 + p_2^2 \varepsilon_2(\mathbf{k}) \langle\langle b_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle + p_2 V_2^* \langle\langle c_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle + p_1 p_2 V_{12} \langle\langle a_{\mathbf{k}} | c_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle\rangle \end{aligned} \quad (9)$$



a)



b)

Рис. 2. а) Густина електронних станів чистого шаруватого кристалу GaSe $\alpha = 1.0\text{eV}$, $t = 0.1\text{eV}$.

б) Густина електронних станів інтеркалянта в О порожнині GaSe $p_1 = 0.1$, $\varepsilon_1^0 = -0.09\text{eV}$, $\alpha_1 = 0.04\text{eV}$, $t_1 = 0.01\text{eV}$.

для $\langle\langle a_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle$

$$\begin{aligned}\omega\langle\langle a_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle &= \delta_{k,k'} + p_1^2\varepsilon_1(\mathbf{k})\langle\langle a_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_1V_1^*\langle\langle c_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_1p_2V_{12}\langle\langle b_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle \\ \omega\langle\langle c_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle &= 0 + \varepsilon_c(\mathbf{k})\langle\langle c_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_1V_1^*\langle\langle a_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_2V_2\langle\langle b_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle \\ \omega\langle\langle b_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle &= 0 + \varepsilon_c(\mathbf{k})\langle\langle c_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_1V_1^*\langle\langle a_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_2V_2\langle\langle b_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle\end{aligned}\quad (10)$$

і нарешті для $\langle\langle b_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle$

$$\begin{aligned}\omega\langle\langle b_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle &= \delta_{k,k'} + p_2^2\varepsilon_2(\mathbf{k})\langle\langle b_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_2V_2^*\langle\langle c_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_1p_2V_{12}\langle\langle a_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle \\ \omega\langle\langle a_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle &= 0 + p_1^2\varepsilon_1(\mathbf{k})\langle\langle a_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_1V_1^*\langle\langle c_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_1p_2V_{12}\langle\langle b_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle \\ \omega\langle\langle c_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle &= 0 + \varepsilon_c(\mathbf{k})\langle\langle c_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_1V_1\langle\langle a_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle + p_2V_2\langle\langle b_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle\end{aligned}\quad (11)$$

Явні вирази для шуканих функцій Гріна шукаємо методом Кронекера-Капелі

$$\begin{aligned}\langle\langle c_{\mathbf{k}}|c_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle &= \frac{[\omega - p_1^2\varepsilon_1(\mathbf{k})][\omega - p_2^2\varepsilon_2(\mathbf{k}) - p_1p_2|V_{12}|^2]}{\det}; \\ \det &= [\omega - \varepsilon_c(\mathbf{k})][\omega - p_1^2\varepsilon_1(\mathbf{k})][\omega - p_2^2\varepsilon_2(\mathbf{k}) - \\ &\quad - p_1p_2^2V_1^*V_2V_{12}^* + V_1V_2^*V_{12} - p_2^2abs(V_2)^2][\omega - p_1^2\varepsilon_1(\mathbf{k}) - \\ &\quad - p_1p_2(V_{12})^2][\omega - \varepsilon_c(\mathbf{k}) - p_1^2|V_1^2|][\omega - p_2^2\varepsilon_2(\mathbf{k})]\end{aligned}\quad (12)$$

З системи рівнянь (10) функція Гріна для електронів першої підзони інтеркалянта має вигляд:

$$\langle\langle a_{\mathbf{k}}|a_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle = \frac{[\omega - p_2^2\varepsilon_2(\mathbf{k})][\omega - \varepsilon_c(\mathbf{k}) - p_2^2V_2^2]}{\det};\quad (13)$$

З системи рівнянь (11) функція Гріна для електронів другої підзони інтеркалянта має вигляд:

$$\langle\langle b_{\mathbf{k}}|b_{\mathbf{k}}^+\rangle\rangle = \frac{[\omega - p_1^2\varepsilon_1(\mathbf{k})][\omega - \varepsilon_c(\mathbf{k}) - p_1^2V_1^2]}{\det};\quad (14)$$

Три розв'язки (12) - (14) відповідають перенормованим зоні провідності, та 2-м зонам інтеркалянта. Густина електронних станів обчислюється як уявна частина повної функції Гріна у граничних випадках: малих і великих значень p_1 , p_2 . При розрахунках брались до уваги 1) анізотропія електронного перемішування інтеркалянта з матрицею $V_i = f(\mathbf{k})$, 2) немонотонна зміна постійної ґратки вздовж головної кристалографічної осі C зі зміною типу інтеркалянта та його концентрації $t = f(p)$. За малих значень p_1, p_2 і відсутності електронного перемішування $V_1 = 0$, $V_2 = 0$ і $V_{12} = 0$ в забороненій зоні з'являються смуги додаткових дозволених станів інтеркалянта, або на мові густини електронних станів між густиною станів вільних електронів (рис.2а) і електронів локалізованих на інтеркалянті в порожнині O (рис.2б) є щілина шириною $\Delta_0 = \varepsilon_1^0/p_1 + \pi^2\alpha_1$

У випадку розташування двох різних типів інтеркалянта у октаедричній позиції і тетраедричних позиціях, значення $\Delta = p_2\varepsilon_2^0 + p_1\varepsilon_1^0$ може бути як додатнім так і

від'ємним, залежно від природи інтеркалянта, тобто чи створює він рівень в забороненій зоні чи зоні провідності. В залежності від значень мікроскопічних параметрів моделі, концентрацій p_1, p_2 та зсуву енергетичних рівнів інтеркалянта Δ розраховується зміщення отриманих смуг та зміна ширини щілини.

2 Розрахунки

Повна густина станів інтеркальованого ШК $\tilde{\rho}(\omega) = \tilde{\rho}_c(\omega) + \tilde{\rho}_1(\omega) + \tilde{\rho}_2(\omega)$, є сумою перенормованих електронним перемішуванням густин станів чистого ШК та інтеркалянта у двох типах порожнин. Перенормована інтеркалянтом густина електронних станів ШК $\tilde{\rho}_c(\omega)$ розраховується за формулою

$$\rho_c(\omega) = 2 \int_0^{4\pi^2} \int_0^\pi \left\{ \sum_{i=1}^{i=3} \frac{A_i(r, k_z)}{(\omega_i - \omega_j)(\omega_i - \omega_{j'})} \cdot \frac{1}{(\omega - \omega_i)} \right\} \quad (15)$$

де $\omega_i, \omega_j, \omega_{j'}$ – корені кубічного рівняння

$$\omega^3 + \alpha'\omega^2 + \beta'\omega + \gamma' = 0 \quad (16)$$

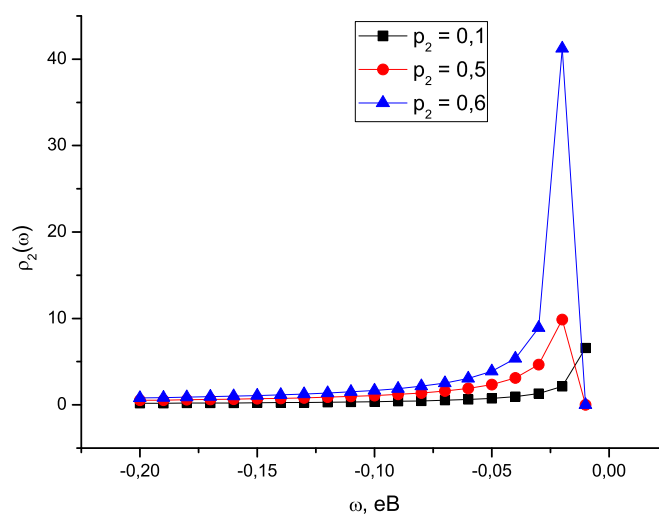
$$\begin{aligned} \alpha' &= -(a_1 + \alpha_c)r - (a_2 + t_c)(1 - \cos(k_z d_z)) - \Delta; \\ \gamma' &= -(p_1 p_2)^2 [\alpha_c r + t_c(1 - \cos(k_z d_z))] \times \\ &\quad \times \left[\alpha_1 r + t_1(1 - \cos(k_z d_z)) + \varepsilon_1^{(0)}/p_1 \right] \left[\alpha_2 r + t_2(1 - \cos(k_z d_z)) + \varepsilon_2^{(0)}/p_2 \right] + \\ &\quad + (p_1 p_2)^2 [a_3 r + a_4(1 - \cos(k_z d_z))] + p_1 p_2 a_5 - 2(p_1 p_2)^2 V_1 V_2 V_{12}; \\ \beta' &= [\alpha_c r + t_c(1 - \cos(k_z d_z))] [a_1 r + a_2(1 - \cos(k_z d_z)) + \Delta] + \\ &\quad + \gamma' - p_2^2 V_c^2 - p_1 p_2 |V_{12}|^2 - p_1^2 |V_1|^2 \end{aligned} \quad (17)$$

Рівня (15) переписемо як зведене р-ня, ввівши відповідні змінні

$$\begin{aligned} y^3 + py + q &= 0; \quad p = -(\alpha'/3) + \beta'; \\ q &= 2(\alpha'/3)^3 - \alpha'\beta'/3 + \gamma'; \quad Q = (p/3)^3 + (q/2)^2; \end{aligned} \quad (18)$$

де

$$\begin{aligned} A_i(r, z) &= \omega_i^2 + \alpha\omega_i + \beta; \\ \alpha &= -a_1 r - a_2(1 - \cos z) + \Delta; \\ \beta &= (p_1 p_2)^2 \left[\alpha_1 r + t_1(1 - \cos z) + \varepsilon_1^{(0)}/p_1 \right] \\ &\quad \left[\alpha_2 r + t_2(1 - \cos z) + \varepsilon_2^{(0)}/p_2 \right] - p_1 p_2 |V_{12}|^2 \end{aligned} \quad (19)$$



а)

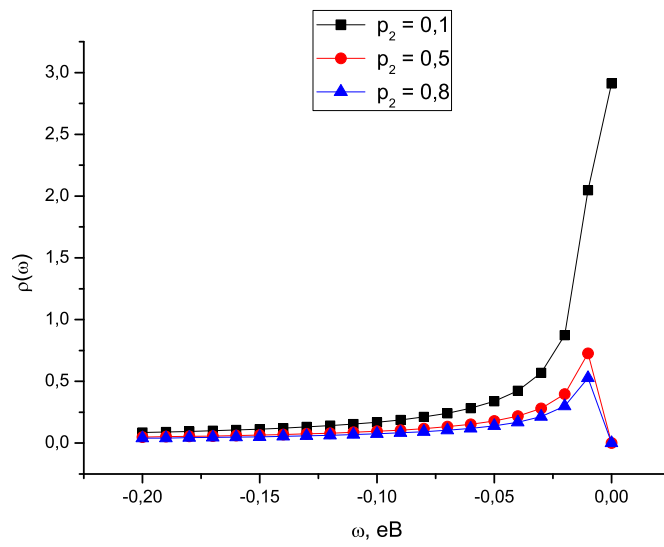
Рис. 3. Густина електронних станів інтеркальованого шаруватого кристалу GaSe залежно від концентрації інтеркалянта в Т порожнині p_2 , $p_1 = 0.1$, $\varepsilon_2^0 = -0.04\text{eV}$, $\varepsilon_1^0 = -0.09\text{eV}$.

Аналогічно розраховується і $\tilde{\rho}_1(\omega)$ і $\tilde{\rho}_2(\omega)$. У випадку відсутнього електронного переміщення між трьома підзонами, система інтеркалянта веде себе як незалежна від шаруватого кристалу система, а повна густина електронних станів має вигляд $\tilde{\rho}(\omega) = \rho_0(\omega) + \rho_1(\omega) + \rho_2(\omega)$ (рис.2). За наявності електронного переміщення між підзонами інтеркалянта і зоною вільних носіїв щілина в густині електронних станів зменшується порівняно з вихідною Δ_0 (рис.3) і за умови, коли електрон локалізований на інтеркалянті в Т порожнині дає резонансний основний рівень $\varepsilon_2^0 > 0$ щілина взагалі зникає (рис.4).

3 Висновки

В моделі віртуального кристалу розраховано густина електронних станів шаруватого кристалу інтеркальованого гостьовими компонентами різної природи з врахуванням заповнення як октаедричних, так і тетраедричних порожнин. Встановлено, що зсув щілини в густині електронних станів зумовлений в першу чергу природою інтеркалянта, тобто взаємним розташуванням відповідних рівнів обох типів інтеркалянта та середніми концентраціями заповнення ними обох порожнин. У випадку, коли один тип інтеркалянта дає локалізований рівень в забороненій зоні, а інший – резонансний в зоні провідності щілина взагалі зникає.

В рамках запропонованої моделі можна описувати зонну структуру шарувато-



b)

Рис. 4. Густина електронних станів інтеркальованого шаруватого кристалу GaSe залежно від концентрації інтеркалянта в Т порожнині p_2 , $p_1 = 0.1$, $\varepsilon_2^0 = 0.04\text{eV}$, $\varepsilon_1^0 = -0.09\text{eV}$.

го кристалу з інтеркальованими компонентами, що володіють великим дипольним моментом. Впорядковане розташування диполів відносно пакетів шарів у ван дер ваальсових щілинах призводить до появи додаткового внутрішнього поля, яке зсуває енергетичні рівні інтеркалянта. У випадку хаотичного розташування диполів таке поле зникає, а отже і зменшується величина зсуву.

Список використаної літератури

1. M. Elhabiri, A-M. Albrecht-Gary, *Coordination Chemistry Reviews* **252**, 1079 (2008).
2. Ж.-М. Лен *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы* (Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998).
3. Дж.В. Сид, Дж.Л. Этвуд *Супрамолекулярная химия* (М: ИКЦ "Академкнига 2007).
4. Ed. Tuck C. *Modern battery technology* (New York: Ellis Horwood, 1991).
5. S.A. Safran, *Solid State Phys* **40**, 183 (1987).
6. I.V. Stasyuk, Yu.I. Dublanych, *Phys. Rev. B* **72**, 224209 (2005).
7. S.A. Voitovych, I.I. Grygorchak, O.I. Aksimentyeva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **497**, 55 (2008).
8. Б.П. Захарченя, *УФН.*, **175** №11, 625 (2005).
9. Л.Н. Булаевский, в сб.: *Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости* (М.: Наука, 1977), с. 240.
10. E. Sandre, R. Brec, J. Rouxel, *J.Solid State Chem.* №88, 269 (1990).

Стаття надійшла до редакції 14.10.2013
прийнята до друку 18.11.2013

BAND STRUCTURE OF GaSe OF GUEST COMPONENTS OF DIFFERENT NATURE**N. Tovstyuk**

*Ivan Franko National University of Lviv
Dragomanov St., 50, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: Ntovstyuk@gmail.com*

Density of electron states of layered crystal intercalated by guests of different nature is calculated within the framework of virtual crystal considering filling of both octahedral and tetrahedral interstitial hollows. It is found that the shift of the gap of density of states is caused firstly by the intercalant nature (placing of ground energy states of both intercalants) and their average concentrations. In the case when one type of intercalant gives localized level in the forbidden gap and another intercalant forms the resonance one in the conductive band the gap disappears.

Key words: density of states, interstitial sites, intercalant concentration

ЗОННАЯ СТРУКТУРА GaSe С ГОСТЬЕВЫМИ КОМПОНЕНТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**Н. Товстюк**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Драгоманова 50, 79005 Львов, Украина
e-mail: Ntovstyuk@gmail.com*

В модели виртуального кристалла рассчитана плотность электронных состояний слоистого кристалла, интеркалированного гостьевыми компонентами различной природы, с учетом заполнения как октаэдрических, так и тетраэдрических пустот. Установлено, что сдвиг щели в плотности электронных состояний обусловлен в первую очередь природой интеркалянта, то есть взаимным размещением основных уровней интеркалянтов и средними концентрациями заполнения ими 2-х типов пустот. В случае, когда один тип интеркалянта дает локализованный уровень в запрещенной зоне, а другой – резонансный в зоне проводимости, щель вообще исчезает.

Ключевые слова: плотность состояний, междуузельные пустоты, концентрация интеркалянта