

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ У СИЛЬНО АНІЗОТРОПНИХ ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ ЗІ СТАДІЙНИМ УПОРЯДКУВАННЯМ

І. В. Стасюк, О. В. Величко

*Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свенціцького, 1, Львів, 79011, Україна*

(Отримано 05 травня 2014 р.; в остаточному вигляді — 20 червня 2014 р.)

У межах дослідження електронного спектра шаруватої наногібридної структури зі стадійним упорядкуванням вивчено вплив такого впорядкування зі збільшенням періоду ґратки в перпендикулярному до шарів напрямку на електронну зонну структуру кристалів типу GaSe. Проаналізовано зміни електронного спектра та густини електронних станів у шаруватих кристалах, що виникають при модуляції їх структури за рахунок утворення періодично розташованих пакетів із невеликої кількості шарів. За допомогою числових розрахунків досліджено полімодальну структуру густини електронних станів та її залежність від кількості шарів у пакеті для стадійно впорядкованих кристалів типу GaSe.

Ключові слова: шаруваті кристали, стадійне впорядкування, електронний спектр, густина станів.

PACS number(s): 03.75.Hh, 03.75.Lm, 64.70.Tg

І. ОСОБЛИВОСТІ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ МОНОХАЛЬКОГЕНІДІВ

Шаруваті напівпровідники досліджують уже протягом багатьох років [1]. Селеніди галію та індію викликають значне зацікавлення через можливість потенційного застосування в приладах із нелінійною оптикою, сонячних батареях, високочутливих датчиках інфрачервоного випромінювання й тиску, у тензометрії, а також як твердотільні електрогенератори. Застосуванню в ролі світлочутливих матеріалів сприяє відносно велика щільність в електронному спектрі, що добре відповідає видимому світловому діапазону. Віднедавна InSe розглядають як матеріал, придатний для катодів твердотільних мікроаккумуляторів. Цьому сприяє особлива властивість цих кристалів — легкість інтеркаляції атомів літію в простір між шарами без помітного збільшення об'єму. Хоча в цілому халькогеніди металів досить добре вивчені, процес інтеркаляції на мікроскопічному рівні все ще мало досліджений.

Відомо, що при інтеркаляції відповідні атоми заходять у вандерваальсівські щілини між шарами. Інтеркальований бар'єр чи літій селенід індію може застосовуватися як твердотільний електрод, особливо у випадках, коли інтеркаляція можлива в широкому стехіометричному діапазоні [2].

Існує методика стадійного впорядкування матеріалу-господаря (у цьому випадку, монохалькогенідів індію та селену) з метою покращення входження йонів інтеркалянта в матрицю чи створення принципової можливості проникнення навіть великих молекулярних груп типу оліго-диметиламіно-метакрилату [3, 4] (рис. 1). Для цього монокристал інтеркалюють нітритом натрію, а потім деінтеркалюють його. У результаті настає стадійне впорядкування перпендикулярно до шарів зі значним збільшенням відстані між пакетами (що було реалізовано у [3], кількість шарів у пакеті, в основному, дорівнювала трьом).

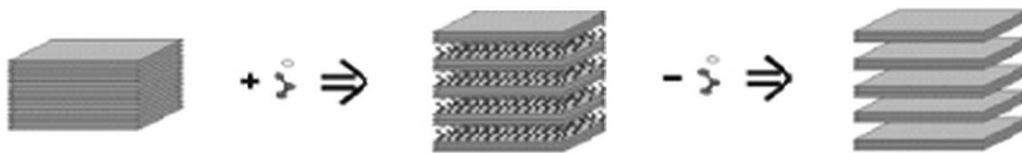


Рис. 1. Стадії приготування пакетної структури монохалькогенідів, що поліпшує проникнення інтеркалянта в матрицю [3]: вихідну ґратку інтеркалюють нітритом натрію, а потім деінтеркалюють, отримуючи в результаті пакетно-впорядковану матрицю.

Слід зауважити, що конфігурації пакетного типу, коли інтеркалянт входить лише між пакетами, складеними з певної кількості шарів, мають усі ознаки надґраток. Якщо після деінтеркаляції відстань між пакетами, збільшена під впливом атомів-гостей, зберігається, то утворюється надґратка з чистої вихідної сполуки. Збільшений міжшаровий проміжок може ві-

дігравати в цьому випадку роль потенціального бар'єра. Як показали перші теоретичні праці [5] з проходження струму в структурах із надґратками, провідність у них може визначатися тунелюванням крізь такі бар'єри. Для опису структури електронного спектра в напрямку, перпендикулярному до шарів, у роботах Есакі [6] спочатку використовували одновимірні

моделі. Було показано, що відбувається розщеплення енергетичної зони, яка є в ідеальному шаруватому матеріалі, на міні-зони, розділені малими щілинами. Зону Бріллюена визначає у цьому випадку період надґратки. Ця ідея дозволила інтерпретувати низку електронних процесів у надґратках та гетероструктурах (див. огляди [7, 8]) і дослідити явища, що відбуваються при накладанні зовнішнього електричного поля. Це відкрило шлях від опису основ фізики тунельних діодів до побудови теорії каскадних лазерів. Значимим при цьому, що перспективними матеріалами для створення останніх є, зокрема, гетероструктури на базі шаруватих кристалів, таких як GaAs [9].

Водночас, у шаруватих кристалах тривимірний закон дисперсії $\varepsilon(\mathbf{k})$ енергії електронів є складнішим і має суттєво анізотропний характер (відомим є т. зв. закон Фіваза [10, 11]). Розрахунки спектрів для реальних структур проводять різними методами — від простішого наближення сильного зв'язку, що ґрунтується на використанні як базисних локалізованих атомних орбіталей (LCAO), до схем, які застосовують методіку функціонала густини (DFT) та *ab initio* підходи. Як показують обчислення, виконані для напівпровідникових шаруватих систем [12, 13], метод LCAO засвідчує свою придатність і відтворює основні особливості електронного спектра, отримані в межах схеми ЛМТО, яка є варіантом DFT у наближенні локальної густини. Незважаючи на свою простоту, підхід LCAO виявився успішним і при розрахунках електронного спектра дво-, три- (і більше) шарового графену [14].

У надґратках чи гетероструктурах енергетичні щілини, 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 досліджували, як і не аналізували особливостей самого електронного спектра. Ґрунтовніший його аналіз та дослідження змін у спектрі, які виникають під впливом різного типу впорядкувань, заслуговують окремої уваги.

У цій статті розраховано зонний електронний спектр стадійно впорядкованого шаруватого кристала зі структурою, отриманою після деінтеркаляції (коли розширені проміжки між сусідніми пакетами залишаються незаповненими). В обчисленнях ми використовуємо підхід сильного зв'язку, який ґрунтується на схемі LCAO, вибираючи як базисні невироджені електронні орбіталі, локалізовані на атомах окремих шарів. Крім зонного спектра, ми розраховуємо густини електронних станів й аналізуємо їх особливості при різних співвідношеннях між значеннями основних енергетичних параметрів моделі.

II. МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ

Із достатнім ступенем загальності стадійне впорядкування в монохалькогенідах індію та галію у згаданому випадку пакетів із трьох шарів можна показати за допомогою рис. 2. Очевидно, що така перебудова

ґратки змінює її період уздовж осі Z і, відповідно, створює різницю між енергіями перенесення між шарами та між пакетами.

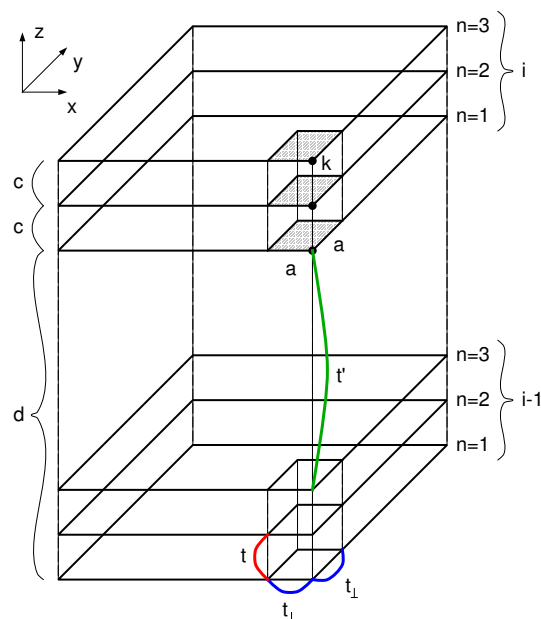


Рис. 2. Модель стадійно впорядкованої пакетної структури: i — номер пакета (який містить три шари), $n = 1, 2, 3$ — номер шару в пакеті, k — номер комірки в шарі, t_{\perp} — енергія перенесення електронів у межах шару, t — енергія перенесення електронів між шарами в межах пакета, t' — енергія перенесення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

Надалі досліджуватимемо спрощену модель, вважаючи, що кожен шар — це двовимірна квадратна ґратка, а найближчі атоми з сусідніх шарів розташовані один під одним. Розглядаючи енергетичний спектр електронів, обмежимося електронними станами, які у підході сильного зв'язку утворюються невиродженими орбіталями, локалізованими на атомах.

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

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{ik} [\varepsilon'(n_{ik1} + n_{ik3}) + \varepsilon n_{ik2}] \\ & + t \sum_{ik} (a_{ik1}^+ a_{ik2} + a_{ik2}^+ a_{ik1} + a_{ik2}^+ a_{ik3} + a_{ik3}^+ a_{ik2}) \\ & + t' \sum_{ik} (a_{ik3}^+ a_{i+1,k1} + a_{i+1,k1}^+ a_{ik3}) \\ & + t_{\perp} \sum_{in} \sum_{kk'} a_{ikn}^+ a_{ik'n}, \end{aligned} \quad (1)$$

де значення енергій ε і ε' на вузлі для внутрішніх і зовнішніх шарів пакета можуть відрізнятися (надалі використовуватимемо їх лінійні комбінації: $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}(\varepsilon + \varepsilon')$ і $\delta = \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon')$, а t_{\perp} , t і t' — енергії перенесення електронів у межах шару, між шарами в межах пакета й між пакетами відповідно. Оператори знищення й народження електронів діють на базисі локалізованих станів Ваньє, що характеризуються набором індексів i, k, n (див. рис. 2; спіновий індекс явно не записуємо).

Позиції атомів визначаємо векторами

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{ikn} &= \mathbf{R}_{ik} + \mathbf{r}_n, & \mathbf{r}_n &= (0, 0, (n-1)c), \\ \mathbf{R}_{i+1,k} &= \mathbf{R}_{ik} + (0, 0, d).\end{aligned}\quad (2)$$

Оскільки шари з різними номерами в пакеті не є взаємно трансляційно-інваріантними, то після фур'є-перетворення

$$a_{ikn} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \exp[-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{ikn}] \alpha_{\mathbf{q}n} \quad (3)$$

у фур'є-образах відповідних параметрів перенесення виникають множники, залежні від z -компоненти хвильового вектора:

$$\begin{aligned}t \exp[-iq_z c] &= t(\mathbf{q}), & t' \exp[-iq_z(2c-d)] &= t'(\mathbf{q}), \\ 2t_{\perp} \gamma_q &= t_{\perp}(\mathbf{q}),\end{aligned}\quad (4)$$

де

$$\gamma_q = \cos(q_x a) + \cos(q_y a). \quad (5)$$

Гамільтоніан (1) набуває вигляду

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{nn'} H_{nn'}(\mathbf{q}) \alpha_{\mathbf{q}n} \alpha_{\mathbf{q}n'}. \quad (6)$$

У позначеннях (4) і (5) матрицю $H_{nn'}(\mathbf{q})$ компактно запишемо у формі:

$$\hat{H}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \varepsilon' + t_{\perp}(\mathbf{q}) & t(\mathbf{q}) & t'(\mathbf{q}) \\ t(-\mathbf{q}) & \varepsilon + t_{\perp}(\mathbf{q}) & t(\mathbf{q}) \\ t'(-\mathbf{q}) & t(-\mathbf{q}) & \varepsilon' + t_{\perp}(\mathbf{q}) \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Очевидно, що енергетичний спектр електронів описується власними значеннями матриці (7).

III. ЗОННИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ СПЕКТР

Записавши рівняння на власні значення через визначник матриці (7)

$$\begin{aligned}D \equiv \det \left\| \hat{H}(\mathbf{q}) - \hat{1} \cdot \lambda(\mathbf{q}) \right\| &= (\delta^2 - z^2)(\delta + z) \\ &+ 2(\delta + z)t^2 - (\delta - z)t'^2 + 2t^2 t' \cos(q_z d) = 0,\end{aligned}\quad (8)$$

приходимо до кубічного рівняння (очевидно, розмірність матриці (7) і степінь рівняння визначається кількістю шарів у пакеті), де введено позначення

$$z(\mathbf{q}) = \lambda(\mathbf{q}) - \varepsilon_0 - t_{\perp}(\mathbf{q}). \quad (9)$$

Корені кубічного рівняння (8) $z_{\alpha} = z_{\alpha}(q_z)$ ($\alpha = 1, 2, 3$) відповідають трьом гілкам енергетичного спектра

$$\lambda_{\alpha}(\mathbf{q}) = z_{\alpha}(q_z) + \varepsilon_0 + t_{\perp}(q_x, q_y) \quad (10)$$

і формують їх закони дисперсії в напрямку q_z зони Бріллюена.

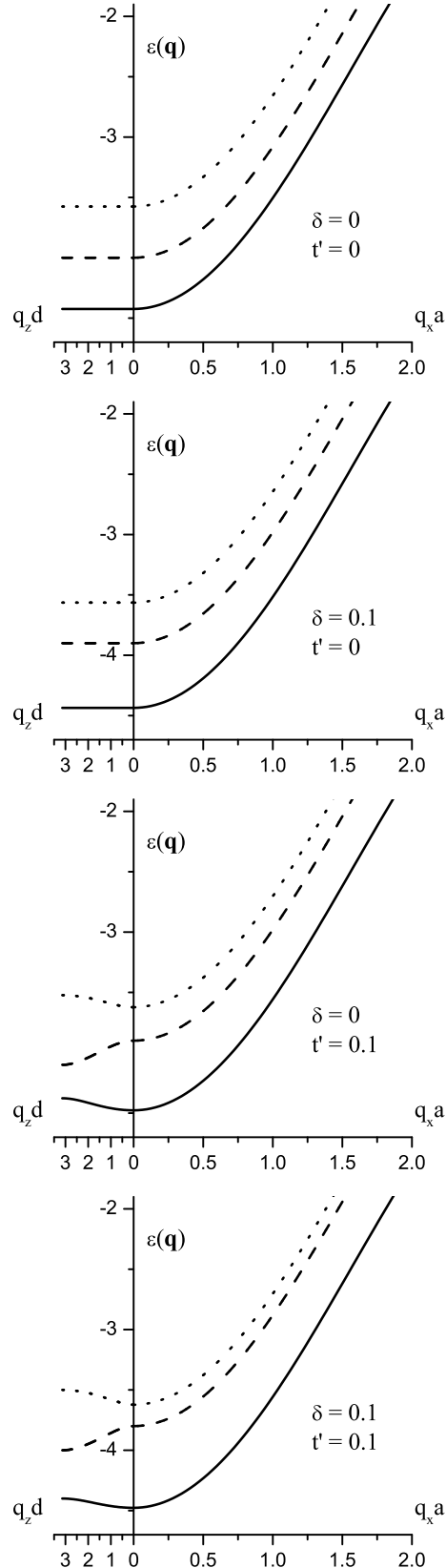


Рис. 3. Спектр електронних збуджень уперек шарів та в площині шарів за відсутності та наявності різниці вузлових енергій δ для різних значень перенесення між пакетами t' . Усі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на t_{\perp} ($t = 0.3$, $\varepsilon(\mathbf{q}) = -\lambda(\mathbf{q})$).

Наслідком стадійного впорядкування ϵ , таким чином, розщеплення електронного спектра на підзони, кількість яких визначається кількістю шарів у пакеті. Залежність енергії $\lambda_\alpha(\mathbf{q})$ від поперечних компонент хвильового вектора q_x, q_y є однаковою для всіх підзон, тоді як від компоненти q_z кожна з гілок λ_α залежить по-різному (рис. 3).

Отриманий вище спектр за загальною структурою нагадує закон дисперсії Фіваза [10, 11]

$$\lambda(\mathbf{q}) = E_0 + \frac{\hbar^2 q_\perp^2}{2m_\perp^*} + 2t \cos(q_z c), \quad (11)$$

який описує не лише сильну анізотропію зв'язків, але і вплив зміни розмірності від тривимірного до двовимірного випадку на фізичні властивості шаруватих кристалів.

Формула (9) стосується звичайного шаруватого

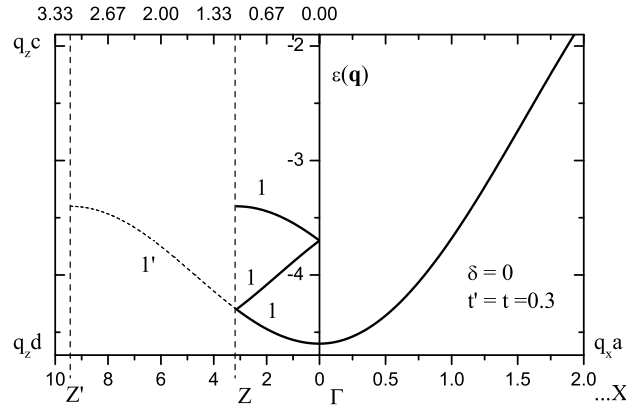


Рис. 4. Спектр електронних збуджень уперек шарів та в площині шарів у граничному випадку переходу від вихідної ґратки до пакетного впорядкування ($\delta = 0, t' = t = 0.3$). Одній гілці $1'$ вихідного спектра уперек шарів (ліва верхня шкала, границя зони Бріллюена в точці Z') при пакетному впорядкуванні відповідає три гілки 1 (ліва нижня шкала, границя зони Бріллюена в точці Z). Усі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на t_\perp ($\epsilon(\mathbf{q}) = -\lambda(\mathbf{q})$).

При переході від зони Бріллюена $[-\frac{\pi}{3c}, \frac{\pi}{3c}]$, що відповідала періоду $d = 3c$ вздовж напрямку Z , до втричі більшої зони $[-\frac{\pi}{c}, \frac{\pi}{c}]$ для ґратки з періодом c згадані три гілки стають еквівалентними й переходять в одну гілку (див. рис. 4) за законом дисперсії

$$z = 2t \cos q_z c.$$

Це відповідає повній зонній енергії

$$\begin{aligned} \lambda(\mathbf{q}) &= \epsilon + t_\perp(q_x, q_y) + 2t \cos q_z c \\ &= \epsilon + 2t_\perp(\cos q_x a + \cos q_y a) + 2t \cos q_z c, \end{aligned} \quad (15)$$

і якщо в області малих значень q_x, q_y використати розклад у ряд, то отримуємо

$$\lambda(\mathbf{q}) = \epsilon - 4t_\perp + \frac{\hbar^2 q_\perp^2}{2m_\perp^*} + 2t \cos q_z c, \quad (16)$$

де $q_\perp^2 = q_x^2 + q_y^2$, $a^2 t_\perp = \frac{\hbar^2}{2m_\perp^*}$, а m_\perp^* — ефективна маса для руху в площині шарів. Формула (16) відтворює закон дисперсії Фіваза.

кристала з однаковою віддаллю між сусідніми шарами. У нашій моделі цьому відповідає граничний перехід $t' \rightarrow t$, $\epsilon' \rightarrow \epsilon$ і $d \rightarrow 3c$. Рівняння (8) у такому випадку приймає вигляд

$$z^3 - 3zt^2 - 2t^3 \cos 3q_z c = 0. \quad (12)$$

Його можна записати так:

$$\begin{aligned} [z - 2t \cos q_z c][z - 2t \cos(q_z c + 2\pi/3)] \\ \times [z - 2t \cos(q_z c - 2\pi/3)] = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Три корені цього рівняння,

$$z_1 = 2t \cos q_z c, \quad z_{2,3} = 2t \cos(q_z c \pm 2\pi/3), \quad (14)$$

відповідають трьом гілкам, зміщеним одна щодо одної на $2\pi/3c$ вздовж осі q_z .

Розщеплення спектра на зони, що виникає при пакетному впорядкуванні, пов'язане з відмінностями між параметрами перенесення t (між шарами) та t' (між пакетами), а також із тим фактом, що можуть відрізнятися між собою енергії електронів на атомах із зовнішнього та внутрішнього шару в пакеті ($\epsilon \neq \epsilon'$). Величину розщеплення можна оцінити, розглянувши значення зонних енергій у точці $\mathbf{q} = 0$. З рівняння (14) випливає

$$z_1(\mathbf{q} = 0) = -\delta - t', \quad (17)$$

$$z_{2,3}(\mathbf{q} = 0) = \frac{t'}{2} \pm \sqrt{\frac{t'^2}{4} - t'\delta + \delta^2 + 2t^2}.$$

Графіки на рисунках 3 ілюструють хід кривих дисперсії $\lambda_\alpha(\mathbf{q})$ вздовж напрямків q_x і q_z у межах Γ -ї зони Бріллюена.

Варто окремо зупинитися на випадку, коли віддаль між пакетами є такою, що пряме електронне перенесення між ними, яке описується параметром t' , відсутнє. У цій границі рівняння (8) має розв'язки

$$z_1 = -\delta, \quad z_{2,3} = \pm \sqrt{\delta^2 + 2t^2}, \quad (18)$$

у яких немає дисперсійної залежності від q_z . Зонний рух електронів є лише в площині шарів. Енергії двовимірних зон такі:

$$\begin{aligned} \lambda_1(q_x, q_y) &= \varepsilon_0 - \delta + 2t_{\perp}(\cos q_x a + \cos q_y a), \\ \lambda_{2,3}(q_x, q_y) &= \varepsilon_0 \pm \sqrt{\delta^2 + 2t^2} + 2t_{\perp}(\cos q_x a + \cos q_y a). \end{aligned} \quad (19)$$

Параметри z_{α} визначають їх відносно паралельне зміщення.

IV. ГУСТИНА ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ

Додатковою, а водночас і повнішою характеристикою електронного спектра є густини станів. Розрахована на один атом у шарі n , вона виражається через уявну частину двочасової температурної функції Гріна, побудованої на операторах знищення й народження електронів

$$\rho_n(\omega) = -2 \operatorname{Im} \langle \langle a_{ikn} | a_{ikn}^+ \rangle \rangle_{\omega+i\varepsilon}. \quad (20)$$

Після перетворення Фур'є до хвильових векторів функцію $\rho_n(\omega)$ можна записати у вигляді

$$\rho_n(\omega) = \frac{1}{N} \sum_q (-2 \operatorname{Im} \langle \langle \alpha_{qn} | \alpha_{qn}^+ \rangle \rangle_{\omega+i\varepsilon}), \quad (21)$$

де сума береться за всіма компонентами q_x, q_y, q_z в межах 1-ї зони Бріллюена.

Від функції (21), що визначає кількість електронних станів, яка припадає на одиничний інтервал частот, перейдемо до функції

$$\begin{aligned} \rho_n(\hbar\omega) &= \frac{1}{\hbar} \rho_n(\omega) \\ &= \frac{1}{N} \sum_q \frac{1}{\hbar} (-2 \operatorname{Im} \langle \langle \alpha_{qn} | \alpha_{qn}^+ \rangle \rangle_{\omega+i\varepsilon}). \end{aligned} \quad (22)$$

Ця функція характеризує густину станів у енергетичній шкалі (як кількість станів на одиничному інтервалі енергії).

Функцію Гріна $\langle \langle \alpha_{qn} | \alpha_{qn}^+ \rangle \rangle_{\omega}$ легко знайти, використовуючи метод рівнянь руху. Оскільки

$$[\alpha_{qn}, \hat{H}] = \sum_{n''} H_{nn''}(\mathbf{q}) \alpha_{qn''}, \quad (23)$$

то, виходячи з рівняння

$$\hbar\omega \langle \langle \alpha_{qn} | \alpha_{qn}^+ \rangle \rangle_{\omega} = \frac{\hbar}{2\pi} \delta_{nn'} + \langle \langle [\alpha_{qn}, \hat{H}] | \alpha_{qn}^+ \rangle \rangle_{\omega}, \quad (24)$$

прийдемо до наступної системи лінійних рівнянь

$$\hbar\omega G_{nn'}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \delta_{nn'} + \sum_{n''} H_{nn''}(\mathbf{q}) G_{n''n'}(\mathbf{q}, \omega), \quad (25)$$

де ми позначаємо $G_{nn'}(\mathbf{q}, \omega) = \langle \langle \alpha_{qn} | \alpha_{qn'}^+ \rangle \rangle_{\omega}$. Вона розпадається на три незалежні підсистеми, і її розв'язки легко знайти.

Запишімо вирази, отримані для діагональних функцій Гріна

$$\begin{aligned} G_{11}(\mathbf{q}, \omega) &= G_{33}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\xi^2 - \delta^2 - t^2}{D}, \\ G_{22}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\hbar}{2\pi} \frac{(\xi + \delta)^2 - t'^2}{D}. \end{aligned} \quad (26)$$

Тут D — визначник системи рівнянь (25):

$$\begin{aligned} D &= (\xi^2 - \delta^2)(\xi + \delta) - 2t^2(\xi + \delta) - t'^2(\xi - \delta) \\ &\quad - 2t^2 t' \cos(q_z d) = 0, \end{aligned} \quad (27)$$

причому $\xi = \hbar\omega - t_{\perp} \gamma_q - \varepsilon_0$. Визначник D можна записати як добуток

$$D = (\xi - z_1)(\xi - z_2)(\xi - z_3), \quad (28)$$

де z_{α} — корені рівняння $D(\xi) = 0$. Це рівняння ідентичне до кубічного рівняння (8), і, відповідно, їх корені збігаються.

Як результат, після розкладу на прості дроби отримаємо:

- для зовнішніх шарів ($n = 1, n = 3$) у пакеті

$$\begin{aligned} G_{11}(\mathbf{q}, \omega) &= G_{33}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \left\{ \frac{z_1^2 - \delta^2 - t^2}{(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)} \cdot \frac{1}{\xi - z_1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{z_2^2 - \delta^2 - t^2}{(z_2 - z_1)(z_2 - z_3)} \cdot \frac{1}{\xi - z_2} + \frac{z_3^2 - \delta^2 - t^2}{(z_3 - z_1)(z_3 - z_2)} \cdot \frac{1}{\xi - z_3} \right\}; \end{aligned} \quad (29)$$

- для центрального шару ($n = 2$) у пакеті

$$\begin{aligned} G_{22}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\hbar}{2\pi} \left\{ \frac{(z_1 + \delta)^2 - t'^2}{(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)} \cdot \frac{1}{\xi - z_1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(z_2 + \delta)^2 - t'^2}{(z_2 - z_1)(z_2 - z_3)} \cdot \frac{1}{\xi - z_2} + \frac{(z_3 + \delta)^2 - t'^2}{(z_3 - z_1)(z_3 - z_2)} \cdot \frac{1}{\xi - z_3} \right\}. \end{aligned} \quad (30)$$

При аналітичному продовженні

$$\frac{1}{2\pi} \left[-2 \operatorname{Im} \frac{1}{\xi - z_\alpha} \Big|_{\hbar\omega \rightarrow \hbar\omega + i\varepsilon} \right] = \delta(\xi - z_\alpha). \quad (31)$$

$$A_\alpha = \frac{z_\alpha^2 - \delta^2 - t^2}{(z_\alpha - z_\beta)(z_\alpha - z_\gamma)}, \quad (33)$$

$$B_\alpha = \frac{(z_\alpha + \delta)^2 - t'^2}{(z_\alpha - z_\beta)(z_\alpha - z_\gamma)},$$

Звідси випливає:

$$\rho_1(\hbar\omega) = \rho_3(\hbar\omega) = \frac{1}{N} \sum_q \sum_\alpha A_\alpha \delta(\xi - z_\alpha), \quad (32)$$

$$\rho_2(\hbar\omega) = \frac{1}{N} \sum_q \sum_\alpha B_\alpha \delta(\xi - z_\alpha),$$

де запроваджено позначення

причому $\beta \neq \alpha$, $\gamma \neq \alpha$ і $\beta \neq \gamma$.

Використаймо тепер той факт, що залежність від q_z міститься лише в коренях $z_\alpha(q_z)$, тоді, як від q_x і q_y залежать тільки аргументи δ -функцій

$$\delta(\xi - z_\alpha) = \delta[\hbar\omega - t_\perp (\cos q_x a + \cos q_y a) - \varepsilon_0 - z_\alpha].$$

Підсумовування за q_z та q_x і q_y можна, таким чином, виконувати незалежно. Після переходу від сум до інтегралів за цими змінними представимо вирази (32) у формі

$$\rho_1(\hbar\omega) = \rho_3(\hbar\omega) = \frac{d}{2\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq_z \sum_\alpha A_\alpha(q_z) \left\{ \frac{a^2}{(2\pi)^2} \iint_{-\pi/a}^{\pi/a} dq_x dq_y \delta[\hbar\omega - \varepsilon_0 - t_\perp \gamma_q - z_\alpha(q_z)] \right\}, \quad (34)$$

$$\rho_2(\hbar\omega) = \frac{d}{2\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq_z \sum_\alpha B_\alpha(q_z) \left\{ \frac{a^2}{(2\pi)^2} \iint_{-\pi/a}^{\pi/a} dq_x dq_y \delta[\hbar\omega - \varepsilon_0 - t_\perp \gamma_q - z_\alpha(q_z)] \right\}.$$

Запровадимо “двовимірну” густину електронних станів для плоскої ґратки (що відповідає одному шару)

$$\rho_\perp(u) = \frac{a^2}{(2\pi)^2} \iint_{-\pi/a}^{\pi/a} dq_x dq_y \delta(u - t_\perp \gamma_q). \quad (35)$$

У цьому випадку вираз у фігурних дужках у формулах (34) можна записати як

$$\{ \dots \} = \rho_\perp[\hbar\omega - \varepsilon_0 - z_\alpha(q_z)]. \quad (36)$$

Інтегрування за змінною q_z проведемо подібно, використовуючи співвідношення, яке має місце для довільної функції Φ :

$$\frac{d}{2\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq_z \Phi(\cos q_z d)$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{\Phi(x) dx}{\sqrt{1-x^2}}$$

$$\equiv \int_{-1}^1 \rho_\parallel(x) \Phi(x) dx. \quad (37)$$

Його можна застосувати, оскільки залежність коренів z_α від q_z визначається тільки їх залежністю від $\cos q_z d$. Функція $\rho_\parallel(x)$ є густиною станів для одновимірної ґратки (простого одновимірного ланцюжка атомів).

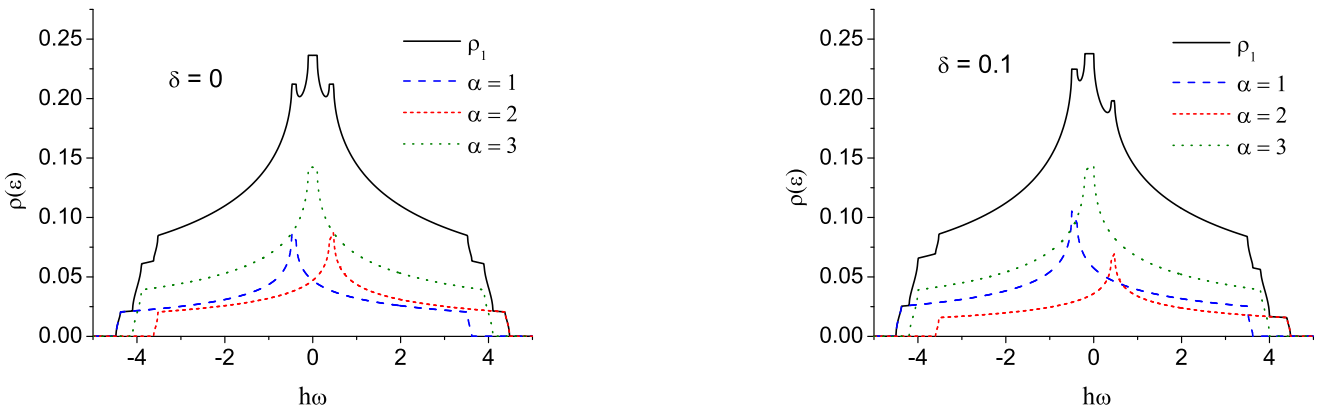


Рис. 5. Густини електронних станів $\rho_1(\hbar\omega)$ для різних значень різниці вузлових енергій δ . Суцільна крива відповідає густині станів ρ_1 , а штриховані зображують парціальні внески від різних гілок електронного спектра. Усі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на t_\perp ($t = 0.3$, $t' = 0.1$).

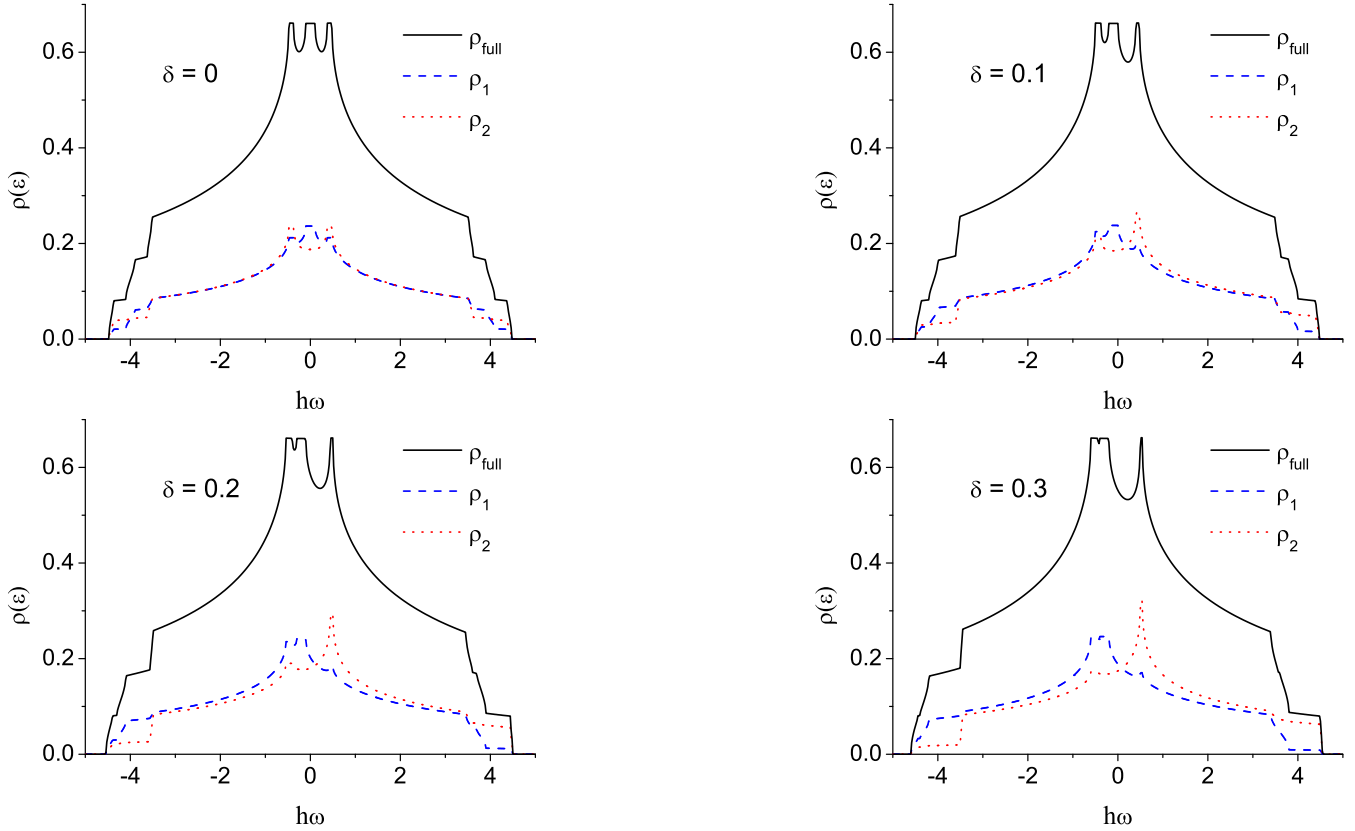


Рис. 6. Повні густини електронних станів $\rho(\hbar\omega)$ для різних значень різниці вузлових енергій δ . Суцільна крива відповідає повній густині станів, а штриховані зображують внески ρ_1 (ідентичний до ρ_3) і ρ_2 від шарів пакета. Усі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на t_{\perp} ($t = 0.3$, $t' = 0.1$).

У результаті прийдемо до таких виразів

$$\begin{aligned} \rho_1(\hbar\omega) = \rho_3(\hbar\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \\ &\times \sum_{\alpha} A_{\alpha}(x) \rho_{\perp}[\hbar\omega - \varepsilon_0 - z_{\alpha}(x)], \\ \rho_2(\hbar\omega) &= \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \\ &\times \sum_{\alpha} B_{\alpha}(x) \rho_{\perp}[\hbar\omega - \varepsilon_0 - z_{\alpha}(x)]. \end{aligned} \quad (38)$$

Тут функції $z_{\alpha}(x)$ ($\alpha = 1, 2, 3$) отримано з розв'язків $z_{\alpha}(q_z)$ рівняння (8) заміною $\cos q_z d$ на x .

Інтеграли, що містяться у формулах (38), можна інтерпретувати як згортки густин станів одновимірної (перпендикулярної до шарів) та двовимірної (у площині шарів) ґраток із вагами $A_{\alpha}(x)$ і $B_{\alpha}(x)$ відповідно, що виділяють внески окремого шару в пакеті. Повна густина станів, розрахована на одну елементарну комірку, дорівнює

$$\rho(\hbar\omega) = \sum_n \rho_n(\hbar\omega). \quad (39)$$

Зазначимо, що вирази (38) є достатньо універсальними і стосуються ґраток із довільною періодичною структурою шарів (це можуть бути квадратні, прямокутні, гексагональні і т. п. ґратки). Тип структури ви-

значає конкретний вигляд “поперечної” густини станів ρ_{\perp} , яка в загальному випадку виражається через еліптичні інтеграли першого роду (див. [15]). Кінцеві результати розрахунку функцій $\rho_n(\hbar\omega)$ отримано обчисленням інтегралів числовим методом і показано на рис. 5 і 6.

На рис. 5 зображено функцію густини станів $\rho_1(\hbar\omega)$ (що описує внесок крайнього з трьох шарів у пакеті) у межах електронної зони. Виділено її складники, які походять від окремих гілок електронного спектра; їх піки відповідальні за загальну трипікову структуру повної функції $\rho_1(\hbar\omega)$. Піки мають скінченну висоту; їх вершини за формою близькі до плоских і обмежені на краях точками Ван Гова. У границі $t' \rightarrow 0$, коли відсутнє електронне перенесення між пакетами, згадані точки збігаються й виникає логарифмічна сингулярність, типова для двовимірних систем. При енергетичній відмінності між одновузловими станами з різних шарів функція $\rho_1(\hbar\omega)$ стає асиметричною.

Рис. 6 ілюструє внески окремих шарів до повної густини станів $\rho(\hbar\omega)$, яка дається формулою (39); наведено графіки для різних значень одновузлової енергії δ ($\delta = \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon')$). На рис. 7 показано більш детальну структуру густини станів (38) і (39) поблизу краю електронної зони. Східчаста форма кривих ρ_1 і ρ_2 пов'язана, як видно з рис. 5, з накладанням внесків від окремих електронних гілок (мінізон), зміщених за енергією одна щодо одної внаслідок розщеп-

лення спектра під дією електронного перестрибування між шарами в пакетах і відповідної гібридизації електронних станів.

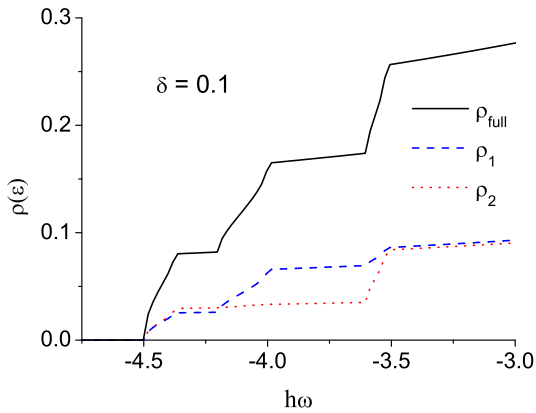


Рис. 7. Ступінчата поведінка густини електронних станів $\rho(\hbar\omega)$ на краю зони. Суцільна крива відповідає повній густині станів, а штриховані зображають внески ρ_1 і ρ_2 від шарів пакета. Усі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на t_{\perp} ($\delta = 0.1, t = 0.3, t' = 0.1$).

V. ВИСНОВКИ

Установлено, що виникнення стадійного впорядкування в шаруватих кристалах веде до радикальної перебудови спектра електронних збуджень. Зокрема виникають додаткові гілки спектра, сумарне число яких дорівнює кількості шарів у пакеті. При цьому вигляд залежності кривих дисперсії від поперечних компонент хвильового вектора залишається незмінним, тоді як кожна крива дисперсії від поздовжнього складника хвильового вектора демонструє індивідуальну поведінку, оскільки відповідає певному розв'язку рівняння для електронного спектра пакета.

Загальна структура спектра 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 Бріллюена, приводить до розщеплень у спектрі й породжує згадані вище додаткові гілки спектра, значно ускладнюючи його вигляд.

Показано, що за рахунок адитивності поздовжніх і поперечних внесків у енергію електронів, густина

станів електронних збуджень у загальній формі може бути зображена 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 й розрахувати числовим методом.

Отримані криві густин електронних станів демонструють структуру з добре вираженими піками, розташованими в центральній частині, які походять від логарифмічних сингулярностей, характерних для двовимірних систем. Як і можна було б сподіватися, водночас, має місце легко виражений кросовер до густин станів для тривимірної ґратки, пов'язаний з перенесенням електронів між шарами, яке є значно слабшим через більші відстані між пакетами.

Головною особливістю густини електронних станів такої системи є полімодальна структура кривих через наявність багатьох гілок у спектрі й добре виражена східчаста форма на краях зони (рис. 7). Така форма густини станів біля країв дозволеної електронної зони характерна для тонких квазідвовимірних структур. Її можна отримати вже в наближенні ефективної маси [16]. Звичайно, однак, розщеплення спектра на окремі рівні чи мінізони описують у межах моделі квантових ям [7]. Краєва особливість (для простих шаруватих систем — у вигляді першого східця) отримуємо і для металевих шаруватих кристалів (див. розрахунки густини станів [17] для системи $Re-OFeAs$, де Re — рідкісноземельні йони). Це підтверджують результати, одержані як *ab initio* обчисленнями [18], так і за допомогою методу функціонала густини зі застосуванням узагальненої градієнтної апроксимації [19].

Оскільки кількість сходинок на густині станів відповідає кількості шарів у пакеті, цю властивість можна було би використати для контролю структури кристалічної матриці при стадійному впорядкуванні. На практиці це може бути ускладнено розмиванням форми густини станів за рахунок суміші пакетів із різною кількістю шарів та іншими неоднорідностями досліджуваної системи.

У випадку напівпровідникових надґраток були спроби пов'язати зі згаданою східчастою структурою густини станів подібний хід вольт-амперних характеристик [20]. Для інтеркальованих кристалів зі стадійним упорядкуванням такого типу дослідження заслуговують на увагу.

[1] E. Mooser, M. Schlüter, *Nuovo Cimento B* **18**, 164 (1973).
 [2] I. I. Grygorchak, Z. D. Kovalyuk, I. V. Mintyanskii, *Sov. Phys. Solid State* **31**, 222 (1989).
 [3] I. I. Grygorchak *et al.*, *Phys. Surf. Eng.* **10**, 256 (2012).
 [4] S. A. Safran, *Solid State Phys.: Adv. Res. Appl.* **40**, 246 (1987).
 [5] Р. Ф. Казаринов, Р. А. Сурис, *Физ. техн. полупр.* **5**,

797 (1971); Р. Ф. Казаринов, Р. А. Сурис, *Физ. техн. полупр.* **6**, 148 (1972); Р. Ф. Казаринов, Р. А. Сурис, *Физ. техн. полупр.* **7**, 488 (1973).
 [6] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 11 (1973); L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke, G. Schul, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 655 (1973).
 [7] L. Esaki, *J. Phys. Colloq.* **45**, C5-3 (1984).

- [8] Ж. И. Алфёров, Усп. физ. наук **172**, 1068 (2002).
 [9] T. Chung, G. Walter, N. Holonyak Jr., Appl. Phys. Lett. **79**, 4500 (2001).
 [10] R. Fivaz, E. Mooser, Phys. Rev. **136**, 833 (1964).
 [11] R. Fivaz, J. Phys. Chem. Solids **28**, 839 (1967).
 [12] E. DiMasi, B. Foran, M.C. Aronson, S. Lee, Phys. Rev. B **54**, 13587 (1996).
 [13] K.Y. Shin *et al.*, preprint arXiv:0808.2106 (2008).
 [14] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
 [15] K. Pesz, R. W. Munn, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 2499 (1986).
 [16] J.-L. P. J. van der Steen, D. Esseni, P. Palestri, L. Selmi, R. J. E. Huetting, IEEE Trans. Electron Devices **54**, 1843 (2007).
 [17] M. Aftabuzzaman, A. K. M. A. Islam, S. H. Naqib, J. Sci. Res. **3**, 1 (2011).
 [18] I. A. Nekrasov, Z. V. Pchelkina, M. V. Sadovskii, JETP Lett. **87**, 560 (2008).
 [19] K. Haule, J. H. Shim, G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **100**, 226402 (2008).
 [20] Z. Klusek, M. W. Kalinowski, W. Olejniczak, P. Kobierski, Acta Phys. Polon. A **93**, 415 (1998).

THE STUDY OF ELECTRONIC STATES IN HIGHLY ANISOTROPIC LAYERED STRUCTURES WITH STAGE ORDERING

I. V. Stasyuk, O. V. Velychko

*Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine
 1, Svientsitskii St., Lviv, UA-79011, Ukraine*

The study of the electronic spectrum of the layered nanohybrid structure with a stage ordering reveals the effect of such ordering with an increase of lattice constant in the direction perpendicular to the layer on the electronic band structure of GaSe-type crystals. The 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 the appearance of periodical blocks consisting of 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 the GaSe-type.