Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

> Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

ВЕЛИЧКО Олег Володимирович

УДК 536.93; 536.96; 538.9

## ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 — фізика твердого тіла (104 — фізика та астрономія) 10 — природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело \_\_\_\_\_\_О. В. Величко

Науковий консультант член-кор. НАН України Стасюк Ігор Васильович, доктор фіз.-мат. наук, професор

Львів — 2021

### АНОТАЦІЯ

Величко О.В. Застосування квантових ґраткових моделей для опису систем з адсорбованими чи інтеркальованими частинками та оптичних ґраток. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук (доктора наук) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104—Фізика та астрономія).— Інститут фізики конденсованих систем НАН України, Львів, 2021.

В рамках мікроскопічного модельного підходу розроблено теорію впливу таких зовнішніх факторів, як тиск, електричне поле, інтеркаляція (зміна хімічного потенціалу) та ін. на різноманітні ґраткові системи типу лад-безлад.

Інтеркаляція нікелем кристалів селенідів галію й індію породжує в них електретну поляризацію. Цей ефект проявляється при малих концентраціях інтеркалянта. Запропоновано мікроскопічну модель типу лад-безлад, що враховує перерозподіл атомів інтеркалянта між неполярними октаедричними та полярними тетраедричними позиціями у ван-дер-ваальсових щілинах кристалів. Такий перозподіл може відбутися у формі фазового переходу до полярної фази (що відповідає електретному ефекту), яка стабілізується внутрішнім полем. Для випадку, коли октаедричні позиції більш вигідні, модель передбачає пікоподібну залежність поляризації кристалів від хімічного потенціалу, спричинену проходженням через проміжну полярну фазу, що узгоджується з виміряною поведінкою електретного ефекту. Розраховані температурні залежності діелектричної сприйнятливості теж якісно відтворюють експериментальні результати для проникливості.

Для інтеркальованого літієм анатазу, що використовується у літій-іонних батереях, характерно співіснування багатої та бідної на літій фаз та наявність двох можливих позицій для літію у кисневих октаедрах. Запропоновано теоретичний опис цієї сполуки, що враховує згадані особливості. Як показав проведений симетрійний аналіз, викликана інтеркаляцією деформація гратки може супроводжуватися впорядкуванням антисегнетоелектричного типу (внутрішній п'єзоефект). Це дало можливість отримати якісну ілюстрацію фазового розшарування у літійованому анатазі за допомогою розкладу Ландау з відповідним вибором коефіцієнтів. Для опису даної сполуки запропоновано також мікроскопічну модель, яка поєднує риси моделей Міцуї та Блюма–Емері–Гріффітса та використовує результати симетрійного аналізу. Різноманітні фазові діаграми моделі (як для основного стану, так і температурно-залежні) досліджувались з метою встановити набір модельних параметрів, що відповідає літійованому анатазу. В широкому температурному діапазоні виявлено фазове розшарування на порожню та напівзаповнену фази, що цілком відповідає співіснуванню фаз у інтеркальованому кристалі. В рамках моделі двопозиційна підсистема літію може мати впорядкування сегнето- чи антисегнетоелектричного типу, яке, однак, наразі експериментально не спостерігалося.

Вплив інтеркаляції на електронну зонну структуру шаруватої наногібридної сполуки типу GaSe зі стадійним впорядкуванням (три шари в пакеті в даному випадку) вивчено у модифікованій версії періодичної моделі Андерсона. Густину електронних станів інтеркальованої системи розраховано як у наближенні однорівневої домішки, так і домішки з лоренцівським розмиттям рівня, спричиненим електронними кореляціями. Інтеркальовані частинки формують додаткову зону (зазвичай, розташовану біля дна основної зони) у вигляді вузької домішкової зони (при достатній віддаленості від основної) або достатньо широкої, що гібридизується з основною (при їх перекритті). Найбільш виражена зміна основної зони відбувається поблизу домішкового рівня. Проаналізовано зміни у повній густині електронних станів, що виникають завдяки розширенню домішкових рівнів та збільшенню концентрації інтеркалянта.

Досліджено перехід у фазу з бозе-конденсатом у моделі Бозе–Хаббарда з двома локальними станами при перенесенні бозонів лише у збудженій зоні. Нестійкість, пов'язану з даним переходом, вивчено в границі жорстких бозонів. Проаналізовано умови, за яких рід стосовного фазового переходу змінюється з другого на перший; приведено відповідні фазові діаграми. Продемонстровано можливість фазового розшарування на нормальну фазу (NO) і фазу з бозе-конденсатом (SF) за фіксованої середньої концентрації бозонів. У наближенні хаотичних фаз проведено розрахунок бозонної функції Гріна й одначистинкової спектральної густини. Вивчено зміни у спектрі збуджень типу «частинка» чи «дірка» в області переходу NO-SF. З метою врахування неергодичності одночастинкову спектральну густину отримано в наближенні хаотичних фаз за допомогою температурних бозонних функцій Гріна. Неергодичний внесок до функції розподілу частинок за імпульсом (пов'язаний зі статичними флуктуаціями густини) суттєво наростає і стає співмірним з ергодичною частиною в надплинній фазі біля трикритичної точки.

Досліджено зонний спектр бозе-атомів у двовимірних гексагональних оптичних ґратках із структурою типу графену. У наближенні хаотичних фаз розраховано для нормальної фази закони дисперсії в зонах та одночастинкові спектральні густини. Для ґратки з енергетично еквівалентними вузлами отримано температурно залежний безщілинний спектр з точками Дірака на краю зони Бріллюена. Хімпотенціал розташований у цьому випадку поза дозволеною енергетичною зоною. При відмінності між енергіями частинок на вузлах різних підґраток, коли виникає щілина у спектрі, хімпотенціал може перебувати між підзонами. У такому разі має місце значна перебудова зонного спектру. Визначено частотні залежності одночастинкових спектральних густин для обидвох підґраток в залежності від розміщення рівня хімпотенціалу, величини щілини у зонному спектрі та температури. Вивчено енергетичний спектр системи бозе-атомів у надплинній фазі в оптичних ґратках типу графену. Розрахунок законів дисперсії у зонах та одночастинкових спектральних густин проведено у наближенні хаотичних фаз в рамках формалізму жорстких бозонів. Описано їх зміни при переході від нормальної до надплинної фази. Під час такої перебудови збільшується вдвічі число підзон. У випадку енергетичної еквівалентності підґраток діраківські точки у спектрі зберігаються, а їх кількість подвоюється. При енергетичній відмінності між підґратками точки Дірака відсутні. Показано, що форма спектральних густин чутлива до зміни температури та розташування хімпотенціалу.

Досліджено спектр колективних збуджень фононного типу в системі бозеатомів у оптичній ґратці (більш загально, у системі квантових частинок, які описуються моделлю Бозе–Хаббарда). Такі збудження виникають завдяки зміщенням частинок відносно їх локальних рівноважних позицій. Використано дворівневу модель, яка приймає до уваги переходи бозонів між основним і першим збудженим станом у потенціальних ямах, а також взаємодію між ними. Розрахунки проведено у наближенні хаотичних фаз та в границі жорстких бозонів. Показано, що спектр збуджень складається у нормальній фазі з однієї зони екситонного типу, в той час як у фазі з бозе-конденсатом виникає додаткова зона. Розташування, спектральні ваги та ширини зон суттєвим чином залежать від хімічного потенціалу бозонів та температури. Обговорюються умови стійкості системи відносно зниження симетрії та модуляції зміщень. Вивчено можливість модуляції з подвоєнням періоду ґратки, а також однорідного зміщення частинок з рівноважних позицій. Проаналізовано умови реалізації згаданих нестійкостей та фазових переходів до SF фази та «впорядкованої» фази (зі замороженими зміщеннями), вивчено поведінку параметрів порядку та побудовано фазові діаграми — як аналітично (для основного стану), так і числовим способом (при ненульовій температурі). Показано, що SF фаза може з'явитися як проміжна між нормальною та «впорядкованою» фазами, в той час як фаза «суперсолід» є термодинамічно нестійкою і не реалізується. Обговорено застосовність отриманих результатів до ґраток з локальними потенціалами типу подвійних ям.

Ряд аспектів термодинаміки квантової ґраткової моделі з локальними ангармонічними потенціалами розглянуто для випадку деформованої ґратки. Ефекти, породжені зовнішнім тиском, вивчено у рамках моделі Блюма–Емері–Гріффітса, яка відповідає локальному потенціалу з трьома мінімумами. Для даної системи запропоновано деформовний варіант моделі з врахуванням впливу механічного напруження, що реалізується через деформацію ґратки, яка призводить до реструктуризації локальних атомних конфігурацій. На основі цієї моделі розраховано залежності від тиску для деформації об'єму на прикладі кристалу Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Встановлено наявність аномалій в області сегнетоелектричних фазових переходів першого та другого роду, а також критичної точки; вивчено поведінку об'ємної стисливості для цих випадків. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними. Для опису фазових переходів та діелектричних властивостей сегнетової солі запропоновано чотирипідграткову модифікацію моделі Міцуї, яка враховує симетрійні особливості гратки та просторову орієнтацію ефективних диполів, пов'язаних з асиметричними структурними групами. Вивчено вплив поперечного електричного поля на поляризацію, зсув точок фазових переходів та аномалії діелектричної сприйнятливості.

*Ключові слова:* ґраткова модель, інтеркаляція, шаруваті кристали, стадійне впорядкування, оптична ґратка, жорсткі бозони, бозе-ейнштейнівська конденсація, неергодичність, сегнетоелектрики, польові ефекти.

### ABSTRACT

*Velychko O.V.* Quantum lattice models applied to systems with adsorbed or intercalated particles and optical lattices. — Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the Degree of Doctor of Sciences in Physics and mathematics on the speciality 01.04.07 "Solid State Physics" (104 — Physics and Astronomy). — Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2021.

In the microscopic model approach a range of theoretical descriptions were developed considering the effect of such external factors as pressure, electric field, intercalation (change of chemical potential), etc., on various order-disorder lattice objects.

Intercalation of gallium and indium selenide crystals by nickel initiates their electret polarization. The effect manifests itself at small concentrations of the intercalant. A microscopic model of order-disorder type has been proposed that considers redistribution of intercalant atoms between non-polar octahedral and polar tetrahedral positions in the crystal van der Waals gaps. Such a redistribution can occur in the form of phase transition to the polar phase (corresponding to the electret effect) which is stabilized by the internal field. For the case of octahedral positions being more preferable, the model predicts a peak-like dependence of the crystal polarization on chemical potential due to passing through the interjacent polar phase in accordance with the measured behaviour of the electret effect. The calculated temperature dependences of dielectric susceptibility qualitatively reproduce experimental results for permittivity as well.

Lithium intercalated anatase used in Li-ion batteries has some special features: coexistence of Li-rich and Li-poor phases as well as two possible positions for Li ions in the oxygen tetrahedron. A theoretical description of the compound considering those peculiarities is presented. As shown by the performed symmetry analysis, the intercalation induced lattice deformation can be accompanied by the ordering of antiferroelectric type (internal piezoeffect). In the following step, a qualitative illustration of the phase separation in the lithiated anatase is given within the Landau expansion at the proper choice of coefficients. A microscopic model for description of the compound is also proposed which combines features of the Mitsui and Blume–Emery– Griffits models and utilizes the symmetry analysis results. Various ground state and temperature-dependent phase diagrams of the model are studied to find a set of model parameters corresponding to the lithiated anatase. A phase separation into the empty and half-filled phases in a wide temperature range has been found closely resembling the phase coexistence in the intercalated crystal. In the framework of the model, the two-position Li subsystem could have the ordering of ferro- or antiferroelectric types which, however, has not been yet observed by the experiment.

Influence of intercalation on the electronic band structure of the layered nanohybrid compound of the GaSe-type with a stage ordering (three layers in the packet in the considered case) is studied in the modified version of the periodic Anderson model. Density of electron states for the intercalated system is calculated both in the impurity single-level approximation and the one with the level smearing out (of the Lorentziantype) due to local electron correlations. Intercalated particles form an additional band (usually placed near the bottom of the main band) like the narrow impurity band (being far enough from the main band) or the more extended band hybridized with the main one (for the case of overlapping). The most pronounced transformation of the main band takes place in the vicinity of the impurity level. Changes in the total density of electron states due to the broadening of impurity levels and the increase of the intercalant concentration are analyzed.

Phase transition into the phase with the Bose–Einstein (BE) condensate in the Bose–Hubbard model with two local states and the particle hopping in the excited band only is investigated. Instability connected with such a transition is considered in the hard-core boson limit. Conditions, at which the order of the phase transition changes from the second to the first one, are analyzed; respective phase diagrams are presented. A possibility of separation on the normal (NO) phase and the phase with the BE condensate (SF) at the fixed average concentration of bosons is demonstrated. The boson Green function and the single-particle spectral density are calculated in the random phase approximation. Changes in the excitation spectrum of the "particle" or the "hole" type in the region of the NO-SF transition are studied. For consideration of the non-ergodicity, the single-particle spectral density is calculated in the random phase approximation by means of the temperature boson Green functions. The nonergodic contribution to the momentum distribution function of particles (connected with the static density fluctuations) increases significantly and becomes comparable with the ergodic one in the superfluid phase near the tricritical point.

The band spectrum of Bose-atoms in two-dimensional hexagonal optical lattices with the graphene type structure is investigated. Dispersion laws in the bands and single-particle spectral densities for normal phase are calculated in the random phase approximation. The temperature-dependent gapless spectrum with Dirac points placed on the border of Brillouin zone is obtained for the lattice with energetically equivalent sites. Chemical potential is located outside of the allowed energy band. A difference between site energies of particles in different sublattices causes a gap in the spectrum and chemical potential can be located between subbands. The frequency dependences of the single-particle spectral density for both sublattices are determined as functions of the chemical potential level, the magnitude of gap in the band spectrum as well as temperature. Energy spectrum of superfluid phase of the Bose-atom system in the optical lattices of the graphene type is investigated. Calculation of dispersion laws in energy bands and single-particle spectral densities is performed in the random phase approximation on the basis of the hard-core boson formalism. Their changes at the transition from normal phase to superfluid one are described. During such a transformation the number of subbands is doubled; in the case of energetic equivalence of subbands the Dirac points in the spectrum are conserved but their number increases twice. When the subbands are energetically nonequivalent, the Dirac points are absent. It is shown that the shape of spectral densities is sensitive to the change of temperature and the chemical potential position.

The spectrum of phonon-like collective excitations in the system of Bose-atoms in optical lattice (more generally, in the system of quantum particles described by the Bose–Hubbard model) is investigated. Such excitations appear due to displacements of

particles with respect to their local equilibrium positions. The two-level model taking into account the transitions of bosons between the ground state and the first excited state in potential wells, as well as interaction between them, is used. Calculations are performed within the random phase approximation in the hard-core boson limit. It is shown that excitation spectrum in normal phase consists of the one exciton-like band, while in the phase with BE condensate an additional band appears. The positions, spectral weights and widths of bands strongly depend on chemical potential of bosons and temperature. The conditions of stability of a system with respect to the lowering of symmetry and displacement modulation are discussed. A possibility of modulation, which doubles the lattice constant, as well as the uniform displacement of particles from equilibrium positions are studied. Conditions for realisation of the mentioned instabilities and phase transitions into the SF phase and the "ordered" phase with frozen displacements are analysed, behaviour of order parameters is investigated and phase diagrams of the system are calculated both analytically (ground state) and numerically (at non-zero temperatures). It is revealed that the SF phase can appear as an intermediate one between the normal and "ordered" phases, while the supersolid phase is thermodynamically unstable and does not appear. The relation of obtained results to the lattices with the double-well local potentials is discussed.

Some aspects of thermodynamics of the quantum lattice model with the local anharmonic potentials are considered for the case of deformed lattice. The effects, taking place under external pressure, are investigated in the framework of the Blume– Emery–Griffiths (BEG) model corresponding to the local potential with three minima. The deformable BEG (d-BEG) model is proposed for this purpose; it is taken into consideration that the influence of mechanical stress is realized through the lattice strain resulting in restructuring of local atomic configurations. Based on this model, the pressure dependences of the volume deformation are calculated on an example of the  $Sn_2P_2S_6$  crystal. The presence of anomalies in the regions of ferroelectric phase transitions of the first and second order as well as the tricritical point is established; the behaviour of the volume compressibility in these cases is investigated. Obtained results are in agreement with the experimental data. A simple four-sublattice order-disorder model is proposed for description of phase transitions and dielectric properties of the Rochelle salt crystal. Symmetry properties of the lattice and spatial orientations of effective dipoles connected with asymmetric structure units in the elementary cell are taken into account. An effect of the transverse electric field on spontaneous polarization, shifts of the phase transition points and dielectric susceptibility anomalies is studied.

*Keywords:* lattice model, intercalation, layered crystals, stage ordering, optical lattice, hard-core bosons, Bose-Einstein condensation, non-ergodicity, ferroelectrics, field effects.

#### Список публікацій здобувача за темою дисертації

- Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках /
   I. В. Стасюк, Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, О. Г. Сливка, О. В. Величко. —
   Ужгород : Ґражда, 2009. 392 с.
- Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах / І. І. Григорчак, П. П. Костробій, І. В. Стасюк, М. В. Токарчук, О. В. Величко, Ф. О. Іващишин, Б. М Маркович. Львів : Растр-7, 2015. 285 с.
- Stasyuk I., Velychko O. Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model // Ferroelectrics. - 2005. - Vol. 316. - P. 51-58. [SCImago Q3]
- Electret effect in intercalated crystals of the A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> group / I. Grygorchak,
   S. Voitovych, I. Stasyuk, O. Velychko, O. Menchyshyn // Condensed Matter
   Physics. 2007. Vol. 10, no. 1(49). P. 51–60. [SCImago Q3]
- Stasyuk I. V., Grygorchak I. I., Velychko O. V. Intercalation induced electret effect in GaSe and InSe crystals: Experiment and theory // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 362, no. 1. – P. 115–122. [SCImago Q3]
- Вплив полів на сегнетоелектрики типу лад-безлад / І. В. Стасюк, Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, О. В. Величко // Український фізичний журнал: Огляди. — 2008. — Т. 4, № 1. — С. 3–63.
- Velychko O. V., Stasyuk I. V. Phase separation in lithium intercalated anatase: A theory // Condensed Matter Physics. - 2009. - Vol. 12, no. 2. - P. 249-266.
   [SCImago Q3]
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Two-state Bose–Hubbard model in the hard-core boson limit // Condensed Matter Physics. - 2011. - Vol. 14, no. 1. - P. 13004 : 1–14. [SCImago Q3]
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Bose–Einstein condensation in the excited band and the energy spectrum of the Bose–Hubbard model // Theoretical and Mathematical Physics. - 2011. - Vol. 168, no. 3. - P. 1347–1357. [SCImago Q3]

- Stasyuk I. V., Velychko O. V. The two-state Bose–Hubbard model in the hardcore boson limit: Non-ergodicity and the Bose–Einstein condensation // Condensed Matter Physics. — 2012. — Vol. 15. — P. 33002 : 1–9. [SCImago Q3]
- Стасюк I. 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.
- Стасюк І. В., Дулепа І. Р., Величко О. В. Дослідження бозонного спектру двовимірних оптичних ґраток зі структурою типу графену. Нормальна фаза // Український фізичний журнал. — 2014. — Т. 59, № 9. — С. 889–901.
- Стасюк I. В., Величко О. В., Дулепа I. Р. Дослідження бозонного спектру двовимірних оптичних ґраток зі структурою типу графену. Надплинна фаза // Український фізичний журнал. — 2014. — Т. 59, № 10. — С. 994–1002.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Electron spectrum of intercalated stage ordered layered structures: Periodic Anderson model approach // Mathematical modeling and computing. - 2015. - Vol. 2, no. 2. - P. 191–203.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V., Vorobyov O. Phonon-like excitations in the twostate Bose–Hubbard model // Condensed Matter Physics. — 2015. — Vol. 18, no. 4. — P. 43004 : 1–14. [SCImago Q3]
- 16. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Bose–Einstein condensation and/or modulation of "displacements" in the two-state Bose–Hubbard model // Condensed Matter Physics. — 2018. — Vol. 21, no. 2. — P. 23002 : 1–17. [SCImago Q3]
- Velychko O. V., Stasyuk I. V. Thermodynamics of quantum lattice system with local multi-well potentials: dipole ordering and strain effects in modified Blume– Emery–Griffiths model // Phase Transitions. — 2019. — Vol. 92, no. 5. — P. 420– 429. [SCImago Q3]
- Electret effect in intercalated crystals of the A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> group / I. I. Grygorchak, S. Voitovych, I. V. Stasyuk, O. Velychko, O. Menchyshyn // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. Book of ab-

stracts. - Lviv (Ukraine), 2006. - P. 29.

- Stasyuk I. V., Grygorchak I. I., Velychko O. V. Intercalation induced electret effect in GaSe and InSe crystals: Experiment and theory // Ferroelectric thin film days (2006) and 4th French and Ukrainian meeting on ferroelectricity. — Amiens (France), 2006.
- 20. Stasyuk I. V., Vorobyov O. A., Velychko O. V. Thermodynamics and dielectric anomalies in ionic conductors and intercalated crystal structures // Abstract book of the 9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity RCBJSF-9. — Vilnius (Lithuania), 2008. — P. 28.
- Velychko O. V. Deformational effects in the two-positional lattice gas approach for intercalated systems // The 3-rd Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications". Book of abstracts. — Lviv (Ukraine), 2009. — P. 125.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Intercalation induced ferroelectric phenomena in systems with two-positional voids // XXX International School on Ferroelectrics Physics, Programme & abstracts. — Przesieka (Poland), 2009. — P. L-16.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Interplay of phase transitions and internal piezoeffect in Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> // 2-nd International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems". — Uzhgorod (Ukraine), 2009. — P. 9.
- 24. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Dielectric anomalies produced by intercalation of crystals with acentric localization of guest ions // The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Book of abstracts. — Yokohama (Japan), 2010. — P. P2c-22.
- 25. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Thermodynamics and dynamics of the two-state Bose–Hubbard model in the effective pseudospin representation // The 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO 36, Programme and abstracts. – Lviv (Ukraine), 2011. – P. 60.
- 26. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Bose–Einstein condensation in the two-state Bose– Hubbard model: the hard-core boson limit // The 3rd International Conference

"Quantum Electrodynamics and Statistical Physics" (QEDSP2011), Book of abstracts. — Kharkov (Ukraine), 2011. — P. 170–171.

- 27. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Two-state hard-core Bose–Hubbard model: beyond the random phase approximation // The 4th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" dedicated to the 140th anniversary of the birth of Marian Smoluchowski (1872–1917), Programme and abstracts. — Lviv (Ukraine), 2012. — P. 211.
- 28. Velychko O. V., Stasyuk I. V. Two-state hard-core Bose–Hubbard model: Bose– Einstein condensation in excited band and non-ergodic contribution // International Conference "Problems of theoretical physics" dedicated to the 100th anniversary of Alexander Davydov, Program & Proceedings. – Kyiv (Ukraine), 2012. – P. 111.
- Velychko O. V., Stasyuk I. V. The effect of the stage ordering in layered crystals on electron states // Proceedings of the VI International Conference "Physics of disordered systems". — Lviv (Ukraine), 2013. — P. 37.
- 30. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Intercalated stage-ordered layered structures in the framework of the periodic Anderson model // XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Conference proceedings. Ivano-Frankivsk (Ukraine), 2015. P. 54.
- 31. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Electron spectrum of the intercalated stage-ordered layered structures // International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Nano-2015). Book of abstracts. — Lviv (Ukraine), 2015. — P. 487.
- 32. Величко О. В. Квантова ємність інтеркальованих шаруватих систем зі стадійним впорядкуванням у підході узагальненої періодичної моделі Андерсона // Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15). Збірник матеріалів. — Львів (Україна), 2015. — С. 82.

- 33. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Phonon-like excitations and modulational instability in the two-state Bose–Hubbard model // Bogolyubov Conference "Problems of Theoretical Physics" dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine, Program & abstracts. — Kyiv (Ukraine), 2016. — P. 41.
- 34. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Electron properties of intercalated stage ordered layered structures in the framework of the periodic Anderson model // Topical problems of semiconductor physics. IX International conference. Abstract book. — Truskavets (Ukraine) : "UKRPOL" Ltd., 2016. — P. 42.
- 35. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Electrons in the intercalated stage ordered layered structures: Description by the periodic Anderson model // The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016). Abstract Book. — Lviv (Ukraine) : Eurosvit, 2016. — P. 266.
- 36. Velychko O. V., Stasyuk I. V. Modelling of electronic properties of the stage ordered layered structures intercalated by complex particles // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th International Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17 and The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17. Abstract Book. — Lviv & Yaremche (Ukraine) : Task Publishing (Gdańsk), 2017. — P. 166–167.
- 37. Velychko O. V., Stasyuk I. V. Thermodynamics of quantum lattice gas with local double-well potentials: charge ordering and delocalization of particles // V Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics. Programme & abstracts. — Uzhhorod (Ukraine), 2018. — P. 11.
- 38. Velychko O. V., Stasyuk I. V. Dipole ordering and strain effects in the deformable Blume–Emery–Griffiths model // The 5-th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications", Programme and abstracts. — Lviv (Ukraine), 2019. — P. 166.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Description of pressure effects in ferroelectrics of the Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> family // IX International seminar "Properties of ferroelectric and

superionic systems", Programme and abstracts. — Uzhhorod (Ukraine), 2020. — P. 36–39.

# **3MICT**

1	1 Системи з адсорбованими чи інтеркальованими частинками т			
	ОПТ	ичні ґратки (огляд)	37	
	1.1	Структура, фізичні властивості та застосування інтеркальованих се-		
		ленідів	37	
	1.2	Електретний ефект та діелектричні властивості кристалів	40	
	1.3 Діоксид титану та його інтеркаляція			
		1.3.1 Діоксид титану: кристалічні поліморфи, фізичні властивості		
		та практичне застосування	43	
		1.3.2 Інтеркаляція анатазу та рутилу: експериментальні та теоре-		
		тичні дослідження	47	
		1.3.3 Особливості інтеркальованого літієм анатазу: фазова рівно-		
		вага та подвійні позиції для іонів літію	49	
1.4 Особливості інтеркаляції монохалькогенідів			51	
	1.5 Модель Бозе-Хаббарда та оптичні ґратки			
	1.6	Модуляція в оптичних ґратках		
	1.7	Двовимірні гексагональні оптичні ґратки зі структурою типу графену 5'		
	1.8	Системи з локальними багатоямними потенціалами: дипольне		
		впорядкування та деформаційні ефекти у модифікованій моделі		
		Блюма–Емері–Гріффітса	60	
	1.9	Польові ефекти у сегнетової солі	62	

<b>2</b>	Електретний ефект в інтеркальованих кристалах групи $\mathbf{A}^{III}\mathbf{B}^{VI}$					
	2.1	Теоретичний опис електретного ефекту мікроскопічною моделлю				
		типу	граткового газу	67		
	2.2	Висно	ЭВКИ	71		
3	Дie	лектр	ичні аномалії при інтеркаляції у кристалах з ацентри-	-		
	чно	ю лок	алізацією іонів	73		
	3.1	Симет	грійний аналіз інтеркальованого літієм анатазу: можливість			
		внутрішнього п'єзоефекту				
	3.2	Аналі	з фазової рівноваги за допомогою розкладу Ландау	74		
	3.3	Гратк	ова модель для опису інтеркальованого літієм анатазу	80		
		3.3.1	Модельний гамільтоніан та опис термодинаміки в наближен-			
			ні середнього поля	80		
		3.3.2	Аналіз фазової діаграми основного стану	84		
		3.3.3	Дослідження термодинамічних властивостей при $T>0$	89		
		3.3.4	Пов'язані з літієм вклади у "сприйнятливості" інтеркальова-			
			ної системи	94		
	3.4	Висно	ОВКИ	96		
4	Еле	ктрон	ний спектр та квантова ємність інтеркальованих	ζ		
	пак	етно-е	впорядкованих шаруватих напівпровідникових стру-	-		
	кту	$\mathbf{p}$		99		
4.1 Дослідження електронних станів у сильно анізотропних шарув						
структурах зі			турах зі стадійним впорядкуванням	99		
		4.1.1	Моделювання структури	99		
		4.1.2	Зонний електронний спектр	101		
		4.1.3	Густина електронних станів	105		
		4.1.4	Електронний внесок до теплоємності шаруватого кристалу із			
			стадійним впорядкуванням	111		

		4.1.5	Діелектрична сприйнятливість шаруватої кристалічної стру-		
			ктури з модульованим пакетним впорядкуванням (електрон-		
			ний внесок)	121	
		4.1.6	Висновки	123	
	4.2	Елект	ронний спектр інтеркальованих пакетно-впорядкованих шару-		
		ватих	структур. Модель типу періодичної моделі Андерсона	126	
		4.2.1	Зміни електронного спектру та густини електронних станів .	126	
		4.2.2	Модельний гамільтоніан типу періодичної моделі Андерсона		
			та рівняння руху	126	
		4.2.3	Густина станів для інтеркальованої системи	130	
		4.2.4	Електронні внески у квантову ємність	138	
		4.2.5	Числові оцінки	144	
		4.2.6	Висновки	145	
<b>5</b>	Боз	е-конд	ценсація у двостановій моделі Бозе–Хаббарда (границя	ਸ	
	жор	остких	с бозонів)	147	
	5.1	5.1 Термодинаміка моделі в границі жорстких бозонів			
	5.2	Фазов	е розшарування при фіксованій концентрації бозонів	151	
	5.3	Розра	хунок температурних функцій Гріна та виділення неергоди-		
чного внеску				152	
	5.4	Модел	нювання двовимірних гексагональних оптичних ґратках із		
		струк	гурою типу графену	158	
	5.5	5.5 Функції Гріна та енергетичний спектр моделі			
	5.6	5 Спектр бозонних збуджень. Одночастинкова спектральна густина			
	станів				
		Спект станів	р бозонних збуджень. Одночастинкова спектральна густина	164	
	5.7	Спект станів Спект	р бозонних збуджень. Одночастинкова спектральна густина р збуджень в надплинній фазі	164 175	
	5.7 5.8	Спект станів Спект Спект	р бозонних збуджень. Одночастинкова спектральна густина р бозонних збуджень. Одночастинкова спектральна густина р збуджень в надплинній фазі	164 175 179	

# 6 Бозе-конденсація та/або модуляція «зміщень» у двостановій моделі Бозе–Хаббарда 187 6.1 Модель 187

6.2	Фаза з $\rho \neq 0$	<b>)</b> 0
	6.2.1 Випадок $T = 0$	)1
	6.2.2 Випадок $T \neq 0$	<b>}</b> 5
6.3	Фаза $\xi \neq 0$	97
6.4	Повні фазові діаграми	<b>)</b> 8
6.5	Висновки	)3

# 7 Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках 205

	7.1	Термодинаміка квантової ґраткової системи з локальними багатоям-			
		ними потенціалами: дипольне впорядкування та деформаційні ефе-			
		кти у деформовній моделі Блюма–Емері–Гріффітса			
		7.1.1	Модель	205	
		7.1.2	Термодинаміка в наближенні середнього поля	209	
		7.1.3	Фазові діаграми для деформовної моделі БЕГ	210	
7.2 Теорія сегнетової солі: розширений варіант моделі Міцуї		сегнетової солі: розширений варіант моделі Міцуї	215		
		7.2.1	Чотирипідграткова модель: гамільтоніан і термодинаміка	215	
		7.2.2	Вплив поперечного поля на поляризацію та сприйнятливість	219	
	7.3	Висно	ВКИ	223	
Висновки 22					
Список використаних джерел 22					
A	Таб.	лиця п	еретворень симетризованих середніх за операціями то	_	
	ЧКО	вої гру	ли симетрії $D_{4h}$	<b>251</b>	

Б Системи лінійних рівнянь для розрахунку "сприйнятливостей" 252

В	Оптична ґратка з подвійними потенціальними ямами	254
Γ	Стан з модуляцією зміщень	256
Д	Гексагональна ґратка типу графену	258
$\mathbf{E}$	Список публікацій здобувача за темою дисертації	260
E	Апробація результатів дисертації	266

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

модель БЕГ	 модель Блюма–Емері–Гріффітса
модель дБЕГ	 деформівна модель Блюма–Емері–Гріффітса
ΗΠ	 незвідне представлення
НСП	 наближення середнього поля
НХΦ	 наближення хаотичних фаз
ПП	 параметр порядку
ФД	 фазова діаграма
$\Phi\Pi$	 фазовий перехід
$\Phi\Pi1$	 фазовий перехід першого роду
$\Phi\Pi 2$	 фазовий перехід другого роду
ΦР	 фазове розшарування
MF	 mean field (середнє поле)
MFA	 mean field approximation (наближення середнього поля)
NO	 normal [phase] (невпорядкована [фаза])
RS	 Rochelle salt (сегнетова сіль)
SF	 superfluid [phase] (надплинна [фаза])
TCP	 tricritical point (трикритична точка)
$T_{ m c}$	 критична температура ФП2

# ВСТУП

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

Інтеркальований барієм чи літієм селенід індію може застосовуватись як твердотільний електрод, особливо у випадках, коли інтеркаляція можлива у широкому стехіометричному діапазоні, будучи, отже, добрим кандидатом для електродів при інтеркаляції. Наявність фотопровідності та фотоефекту в запірному шарі акумулятор з можливістю виникнення додаткової різниці потенціалів між електродами при освітленні. Зв'язок між фотоелектричними процесорами та електретним ефектом у інтеркальованих літієм селенідах галію та індію вивчено у дисертації. Вимірювання температурних залежностей опору та діелектричної сприйнятливості у перпендикулярному до шарів напрямку, а також спектральної залежності фотоструму для інтеркальованих сегнетоелектриками (NaNO<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub>) селенідів індію та галію виявили докорінні зміни під впливом інтеркаляції.

Існує зовсім небагато теоретичних досліджень даної проблеми. Вивчення електронної структури та динаміки гратки "з перших принципів" для чистого та інтеркальованого літієм селеніду індію встановило, що домішкова зона у інтеркальованих зразках знаходиться майже під самим краєм зони провідності. Баричні залежності структури кристалу γ-InSe, а також відповідні фононні частоти при тисках до 15 ГПа розраховано у дисертації. Нижче нами досліджується ще одне незвичайне явище у інтеркальованих селенідах індію та галію – електретний ефект і пов'язані з ним температурні та концентраційні залежності діелектричних властивостей кристалів. Запропоновано мікроскопічну чотиристанову модель, здатну відтворити особливості термодинаміки згаданих сполук.

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

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

Вже в одній з перших таких робіт [1] теоретично підтверджено вищу здатність анатазу до інтеркаляції літію порівняно з рутилом, а також розраховано енергії адсорбції і встановлено, що одноелектронні привнесені літієм рівні розташуються у щілині між валентною і провідною зоною (стани Ti<sup>3+</sup>).

Слід особливо звернути увагу на цикл робіт [2–8], де методом моделювання з перших принципів вивчались особливості інтеркаляції літію в рутил і анатаз з врахуванням як термодинамічних так і кінетичних ефектів. Зокрема, встановлено важливу роль сильних локальних деформацій гратки та пружнього екранування міжлітієвих взаємодій, пояснено відсутність інтеркаляції у рутилі при кімнатній температурі (недоступність низкоенергетичних конфігурацій через високу анізотропію дифузії), рівновагу бідної та багатої фаз у літійованому анатазі, а також виявлено можливість існування у ньому фази LiTiO<sub>2</sub>.

На жаль, відомо лише один квантово-статистичний опис діоксиду титану з допомогою псевдоспін-електронної моделі [9]. В даному випадку псевдоспіновий формалізм використано для опису підсистеми інтеркалянта (літію). Виявлено можливість фазових переходів зі зміною концентрації інтеркальованих іонів та суттєвим зростанням електростатичної ємності системи.

Модель Бозе–Хаббарда (БХ) [10] широко застосовується для опису термодинаміки та динаміки бозе-атомів у оптичних ґратках [11, 12]. Важливою особливістю таких систем є фазовий перехід у фазу з бозе-конденсатом при дуже низьких температурах. В результаті система може перебувати або в нормальній (NO) фазі, або в фазі, де є бозе-конденсат (надплинний стан, SF). Модель БХ використовується й у інших областях, де такий підхід є адекватним: в теорії явищ, пов'язаних з квантовою делокалізацією атомів водню, адсорбованих на поверхні переходних металів [13]; при описі квантової поверхні чи об'ємної дифузії легких частинок [14]; при дослідженні термодинаміки інтеркаляції домішкових атомів у кристалічних системах [15]. Детальний аналіз переходу в фазу з бозе-конденсатом в моделі БХ з двома локальними станами при переносі бозонів лише в збудженій зоні виконано у роботах [16, 17].

Модель БХ у границі жорстких бозонів теж належить до класу неергодичних. Однак, всі згадані проблеми легко вирішуються при використанні у розрахунках температурних (мацубарівських) ФГ [18] замість їх двочасових (зубарівських) аналогів (див., наприклад, методику розрахунку багаточасових кореляційних функцій [19]).

Актуальним також є опис, що враховує особливості перенесення бозе-атомів у оптичних ґратках з подвійними локальними потенціальними ямами [20, 21]. Такі ґратки заслуговують уваги у зв'язку з можливостями легкого керування параметрами, що їх характеризують (такими, як енергія тунельного розщеплення в ямах). Інтерес становлять фазові діаграми, що визначають області існування різних фаз. В рамках теоретичного підходу важливо також дослідити відмінні від оптичних ґраток можливості застосування отриманих результатів.

Предметом особливої уваги останнім часом є двовимірна гексагональна вуглецева структура, відома як графен. Вона має унікальні фізичні властивості, поява яких викликана т. зв. діраківським енергетичним спектром електронів провідності (лінійним законом дисперсії в області К-точок зони Бріллюена). Тому вивченню термодинаміки і енергетичного спектру бозе- (а також фермі-) атомів у оптичних ґратках типу графену надається значна увага. До важливих проблем належить, зокрема, дослідження впливу згаданої особливості енергетичного спектру на картину фазових переходів у системі ультрахолодних атомів. Цікавою є і зворотна задача, яка стосується змін у структурі спектру при переходах від одних фаз до інших. Для такої системи нами запропоновано підхід, що ґрунтується на псевдоспіновому формалізмі і використанні методики функцій Гріна при обчисленні спектральних густин. Він дозволяє розрахувати зонну структуру і одночастинкові спектральні густини та дослідити їх залежності від розміщення рівня хімічного потенціалу бозе-частинок відносно зонного спектру, величини різниці одновузлових енергій та температури.

Сучасні дослідження релаксаційних явищ у сегнетовій солі під дією поперечного електричного поля [22, 23] демонструють зменшення спонтанної поляризації після прикладання електричного поля впоперек до сегнетоосі, а також одночасне звуження температурної області існування сегнетофази та зростання часів релаксації. Стандартна модель Міцуї неспроможна пояснити цей ефект, оскільки передбачає впорядкування лише вздовж однієї (сегнетоактивної) осі. Нами вперше запропоновано розширення моделі Міцуї шляхом подвоєння числа підґраток і просторової орієнтації ефективних диполів, яке здатне описати згадані релаксаційні явища та інші експериментальні факти для кристалів даного типу.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України, із науковою тематикою якого пов'язаний вибраний напрямок досліджень. Представлені у дисертації результати отримані згідно з планами робіт у рамках бю-

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

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

 Розробка модифікації моделі Блюма–Емері–Гріффітса для опису систем з локальними орієнтаційними станами (як інтеркальованих шаруватих кристалів, так і сегнетоелектриків сімейства Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>).

- Розширення періодичної моделі Андерсона для дослідження впливу електронної структури складних інтеркальованих частинок на електронний спектр стадійно впорядкованої інтеркальованої шаруватої системи.
- Дослідження двостанової моделі Бозе–Хаббарда в границі жорстких бозонів для ґраток кубічного й гексагонального типів в наближенні хаотичних фаз, та розширення даної моделі для врахування збуджень фононного типу й появи модуляції ґратки.
- 4. Аналіз неергодичних ефектів у рамках даної моделі за допомогою температурних функцій Гріна в наближенні хаотичних фаз.

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

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

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

Вперше проведено симетрійний аналіз інтеркальованого літієм анатазу й показано, що впорядкування літію пов'язано з виникненням деформації в системі;

в рамках ґраткової моделі вперше продемонстровано нестійкість такої системи щодо фазового розшарування на бідну та багату літієм фази.

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

Вперше запропоновано модифіковану модель Блюма–Емері–Гріффітса для опису деформаційних ефектів у сегнетоелектрику сімейства Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> та отримано добру кількісну збіжність з експериментальними результатами.

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

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

Запропоновано модельний опис інтеркальованого літієм анатазу, для якого характерне співіснування багатої та бідної на літій фаз. Симетрійним аналізом встановлено можливість виникнення внутрішнього п'єзоефекту (деформація гратки поєднується з впорядкуванням антисегнетоелектричного типу). Аналіз основного стану системи дозволив встановити значення модельних параметрів, що відповідають літійованому анатазу. Як у рамках розкладу Ландау, так і застосуванням мікроскопічної моделі встановлено можливість фазового розшарування на бідну та багату фази.

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, а кожна крива дисперсії у випадку поздовжньої складової хвильового вектора демонструє індивідуальну поведінку, оскільки відповідає певному розв'язку рівняння для електронного спектру пакету.

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

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

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

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

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

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

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на: VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (Lviv, Ukraine, 2006); Ferroelectric thin film days (2006) and 4th French and Ukrainian meeting on ferroelectricity (Amiens, France, 2006); Фізика і технологія тонких плівок і наносистем, Матеріали XI Міжнародної конференції МКФТТПН-XI (Івано-Франківськ, Україна, 2007); the 9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity RCBJSF-9 (Vilnius, Lithuania, 2008); The 3-rd Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Lviv, Ukraine, 2009); XXX International School on Ferroelectrics Physics (Przesieka, Poland, 2009); 2-nd International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhgorod, Ukraine, 2009); The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, (Yokohama, Japan, 2010); VII міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників" (Дрогобич, Україна, 2010); The 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO 36 (Lviv, Ukraine, 2011); The 3rd International Conference "Quantum Electrodynamics and Statistical Physics" (Kharkov, Ukraine, 2011); The 4th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Lviv, Ukraine, 2012); International Conference "Problems of theoretical physics" (Kyiv, Ukraine, 2012); VIII International school-conference "Actual problems of semiconductor physics" (Drohobych, Ukraine, 2013); the VI International Conference "Physics of disordered systems" (2013, Lviv, Ukraine); XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2015); International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, Ukraine, 2015); Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15) (Львів, Україна, 2015); IX International conference "Topical problems of semiconductor physics" (Truskavets, Ukraine, 2016); The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 2016); Bogolyubov Conference "Problems of Theoretical Physics" (Kyiv, Ukraine, 2016); Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th International Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17 and The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17 (Lviv & Yaremche, Ukraine, 2017); V Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (Uzhhorod, Ukraine, 2018); The 5-th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Lviv, Ukraine, 2019), а також на семінарах в Інституті фізики конденсованих систем НАН України.

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

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

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

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

Шаруваті напівпровідники досліджуються уже на протязі багатьох років. Селеніди галію та індію викликають значний інтерес через можливість потенційного застосування, зокрема, в якості можливого матеріалу для катодів твердотільних мікроакумуляторів. Цьому сприяє особлива риса даних кристалів – легкість інтеркаляції атомів літію в простір між шарами без помітного збільшення об'єму.

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

Модель Бозе-Хаббарда (БХ) широко застосовується для опису термодина-

міки та динаміки бозе-атомів у оптичних ґратках. Важливою особливістю таких систем є фазовий перехід у фазу з бозе-конденсатом при дуже низьких температурах. В результаті система може перебувати або в нормальній (NO) фазі, або в фазі, де є бозе-конденсат (надплинний стан, SF). Модель БХ використовується й у інших областях, де такий підхід є адекватним: в теорії явищ, пов'язаних з квантовою делокалізацією атомів *H*, адсорбованих на поверхні переходних металів; при описі квантової поверхні чи об'ємної дифузії легких частинок; при дослідженні термодинаміки інтеркаляції домішкових атомів у кристалічних системах.

Опис термодинаміки й вивчення фазових переходів типу лад-безлад у кристалах з локально ангармонічними структурними елементами за допомогою квантових ґраткових моделей є цікавою й актуальною задачею статистичної фізики. Локальні ангармонічні потенціали з багатоямною формою є досить поширеними. Різні локалізації частинок (конфігурації структурних елементів) у них відображаються відповідними квантовими станами. Для систем з двоямними локальними потенціалами (наприклад, кристали з водневими зв'язками) такий підхід веде до поперечної моделі Ізінга (відомої в теорії сегнетоелектриків як модель де Жена). У випадку триямного симетричного потенціалу таку систему описує ґраткова модель Блюма-Емері-Гріффітса (БЕГ). Зроблено огляд теоретичних описів кристалів сімейства Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, що є гарним прикладом систем з ангармонічними локальними потенціалами, й продемонстровано переваги застосування деформовної БЕГ моделі до цих об'єктів. Як продовження дослідження впливу ефективних полів на сегнетоелектрики досліджено концептуальні недоліки класичної моделі Міцуї і представлено перетворення її в «тривимірну» з урахуванням усіх чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів (взаємно пов'язаних елементами точкової групи симетрії в парафазі) у елементарній комірці сегнетової солі.

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

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

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

У п'ятому розділі досліджено бозе-конденсацію у двостановій моделі Бозе-Хаббарда в границі жорстких бозонів. Розраховано енергетичний спектр бозонних збуджень та одночастинкові спектральні густини для плоскої гексагональної ґратки типу графену. Розглянуто особливості форми зонного спектру та спектральної густини у нормальній фазі в залежності від розташування рівня хімічного потенціалу, різниці між локальними енергіями частинок у підґратках та температури.

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

В сьомому розділі вивчено термодинаміку квантової ґраткової системи з локальними багатоямними потенціалами, а саме дипольне впорядкування та деформаційні ефекти у рамках деформовної моделі Блюма–Емері–Гріффітса. У локально ангармонічних кристалах прикладання як зовнішнього, так і внутрішнього (спричиненого стохіометричним заміщенням атомів) тисків перебудовує локальні потенціали. Наприклад, у вищезгаданих кристалах сімейства Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> форма локального триямного потенціалу для іонних груп P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> змінюється під впливом цих обох чинників. Дослідження цього ефекту поглиблює розуміння механізму переходу в сегнетоелектричний стан. Щоб врахувати вищеописане явище у рамках моделі БЕГ, слід врахувати в ній деформацію кристалічної ґратки як безпосередню причину зміни локальних потенціалів (а, отже, й енергетичної щілини між найнижчими рівнями), що й зроблено в дисертації.

Як продовження дослідження впливу ефективних полів на сегнетоелектрики представлено перетворення моделі Міцуї в «тривимірну» з урахуванням усіх чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів у елементарній комірці сегнетової солі (їх позиції взаємно пов'язані елементами точкової групи симетрії кристалу в парафазі). Запропонована модель здатна описати діелектричні властивості і поляризацію кристалів RS у довільному напрямку, а також врахувати ефекти, породжені зовнішнім поперечним електричним полем.

Завершено дисертаційну роботу загальними висновками, в яких стисло підсумовано основні результати та можливості їх практичного застосування.

У перших п'ятьох **додатках** наведено допоміжні матеріали, проміжні формули, розрахунки й пояснення до викладених у дисертації досліджень. У наступних двох — список публікацій здобувача за темою дисертації й апробацію результатів дисертації.

### РОЗДІЛ 1

### СИСТЕМИ З АДСОРБОВАНИМИ ЧИ ІНТЕРКАЛЬОВАНИМИ ЧАСТИНКАМИ ТА ОПТИЧНІ ҐРАТКИ (ОГЛЯД)

## 1.1. Структура, фізичні властивості та застосування інтеркальованих селенідів

Шаруваті напівпровідники досліджуються уже на протязі багатьох років [24]. 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 мікроакумуляторів. Цьому сприяє особлива риса даних кристалів – легкість інтеркаляції атомів літію в простір між шарами без помітного збільшення об'єму.

Кристали GaSe i InSe є шаруватими сполуками з комплексними шарами Se-Me-Me-Se (Me = Ga, In), в яких атомарні шари Me i Se зв'язані докупи ковалентно-іонними зв'язками, тоді як взаємодія Me-Me має чисто ковалентний характер. Такі комплексні шари, в свою чергу, з'єднані один з одним слабкою взаємодіями Ван дер Ваальса.

Існує чотири можливих розташування шарів один відносно іншого, але з чотирьох потенційних політипів насправді виявлено лише три. Дане досліджен-



Рис. 1.1. Октаедрична (О) і тетраедричні (Т1, Т2) позиції для інтеркальованих частинок у ван-дер-вальсівській щілині кристалу GaSe.

ня присвячене  $\gamma$ -політипу, що має тригональну ( $C_{3v}^5$ , R3m) кристалічну гратку і містить лише один шар (чотири атоми) в елементарній комірці [25, 26]. Оскільки структура щілини практично не залежить від політипу, отримані далі результати цілком застосовні до решти різновидів (з поправкою на число формульних одиниць в комірці).

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. На одну формульну одиницю припадає три міжшарових позицій (рис. 1.1): октаедрична (оточена шістьма атомами халькогену) та дві тетраедричних (що лежать в проекціях під і над атомами халькогену). Октаедрична позиція розташована посередині щілини, тоді як тетраедричні позиції симетрично зсунуті до верхнього та нижнього шарів, відповідно.

Інтеркальований барієм чи літієм селенід індію може застосовуватись як твердотільний електрод, особливо у випадках, коли інтеркаляція можлива у широкому стехіометричному діапазоні, будучи, отже, добрим кандидатом для електродів при інтеркаляції. Наявність фотопровідності та фотоефекту в запірному шарі [27–30] дозволяє сконструювати прилад подвійного призначення: акумулятор з можливістю виникнення додаткової різниці потенціалів між електродами при освітленні. Зв'язок між фотоелектричними процесорами та електретним ефектом у інтеркальованих літієм селенідах галію та індію вивчено у роботі [31].

Вимірювання температурних залежностей опору та діелектричної сприйнятливості у перпендикулярному до шарів напрямку, а також спектральної залежності фотоструму для інтеркальованих сегнетоелектриками (NaNO<sub>2</sub>, KNO<sub>2</sub>) селенідів індію та галію виявили докорінні зміни під впливом інтеркаляції [32]. Встановлено зміни, викликані інтеркаляцією літію, у поведінці опору перпендикулярно до шарів: в GaSe він зростає у 10<sup>4</sup> разів, а у InSe спочатку спадає у  $3 \cdot 10^2$  разів, зростаючи потім у  $3 \cdot 10^3$  разів [33]. Встановлено також, що інтеркаляція GaSe викликає звуження частотно-незалежного діапазону опору і робить його більш чутливим до температури. Інтеркаляція не змінює симетрії кристалів, ані сталу гратки у площині *а*, лише перпендикулярна до площини стала *с* дещо зростає. Подібні вимірювання температурних залежностей опору виконані для  $\beta$ -політипу монокристалів InSe p- і n-типу інтеркальованих Ва та Li електрохімічним методом [34]. Виявлено зменшення опору для n-InSe та його зростання для p-InSe відносно неінтеркальованих зразків.

У даній області існує зовсім небагато теоретичних досліджень. Дослідження електронної структури та динаміки гратки "з перших принципів" для чистого та інтеркальованого літієм селеніду індію встановило, що домішкова зона у інтеркальованих зразках знаходиться майже під самим краєм зони провідності [35, 36]. Баричні залежності структури кристалу  $\gamma$ -InSe, а також відповідні фононні частоти при тисках до 15 ГПа розраховано у роботі [37].

Нижче нами досліджується ще одне незвичайне явище у інтеркальованих селенідах індію та галію – електретний ефект і пов'язані з ним температурні та концентраційні залежності діелектричних властивостей кристалів. Запропоновано мікроскопічну чотиристанову модель, здатну відтворити особливості термодинаміки згаданих сполук.

# 1.2. Електретний ефект та діелектричні властивості кристалів

Термін "електретний ефект" в даному випадку означає існування полярного стану в кристалі, що зумовлює виникнення напруги між поверхнями кристалу в напрямку кристалографічної осі с, тобто перпендикулярно до шарів. Для даного сімейства кристалів це явище вперше спостерігалось в інтеркальованому GaSe [38]. Кристали інтеркалювались атомами Li, Na та K. Величина та знак (додатній для Li та Na i від'ємний для K) напруги залежить від концентрації та типу інтеркалянта. Отриманий ефект є цілком стабільним, найкращу довгоживучість (біля року) отримано при інтеркаляції літієм, однак вона спадає при збільшенні атомного числа інтеркалянта. Максимальні значення термостимульованого розрядного струму спостерігались при концентрації інтеркалянта  $10^{18} - 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Збільшення атомного числа інтеркалянта зсуває піки відповідних температурних залежностей струму до нижчих температур і зменшує максимальні значення. Амплітуди термостимульованого струму в GaSe, інтеркальованому Li та Na, суттєво спадають після першого циклу циклічної зміни температури, залишаючись практично стабільними при наступних циклах. Можна припустити, що така поведінка пов'язана зі стимульованим інтеркальованими катіонами утворенням квазідиполів, що орієнтовані в одному напрямку.



Рис. 1.2. Залежність величини електретного ефекту: (a) від концентрації інтеркалянта для кристалів GaSe і InSe, виміряна при кімнатній температурі (b) від температури для Ni<sub>x</sub>GaSe при різних концентраціях інтеркалянта.



Рис. 1.3. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникливості, виміряні при різних концентраціях інтеркалянта для селенідів індію та галію.

Нові дослідження інтеркальованих нікелем селенідів індію та галію проводились на кристалах, вирощених методом Бріджмена-Стокбаргера в кварцових вакуумованих ампулах [39]. Низькочастотний (20 Гц – 800 кГц) діелектричний спектр демонструє "класичну" поведінку та задовольняє закон універсального діелектричного відгуку Йончера. Обидві поверхні кристалу (паралельні до шарів) були еквіпотенціальними в усьому температурному діапазоні вимірювань (від –40 °C до +60 °C) перед інтеркаляцією. Після інтеркаляції з'явився виражений електретний ефект у досить вузькому діапазоні концентрації інтеркалянта, особливо для селеніду галію (Рис. 1.2). Максимальне значення ефекту спостерігається в низькотемпературній зоні температурних залежностей (3.89 В при –40 °C для Ni<sub>0.0005</sub>GaSe).

Діелектричні спектри кристалів, виміряні методом імпедансної спектроскопії, показали, що інтеркаляція більш ніж десятикратно збільшує діелектричну сприйнятливість в усьому діапазоні частот (10<sup>-3</sup> – 10<sup>6</sup> Гц) з різким ростом (аж на декілька порядків залежно від концентрації нікелю) при низьких частотах (до 100 Гц).

При низьких концентраціях температурна залежність проникливості для селеніду індію демонструє добре виражений пік, що зникає при вищих концентраціях (Рис. 1.3). Подібна поведінка характерна і для селеніду галію, однак у цьому випадку температурні залежності мають складнішу багатопікову структуру. Слід нагадати, що пік проникливості (або сприйнятливості) свідчить про близькість системи до стану діелектричної нестійкості.

### 1.3. Діоксид титану та його інтеркаляція

Титан небезпідставно вважають символом сучасної ери високих технологій. Однак, якщо сам метал у чистому вигляді був виділений лише у 1910 р., то у формі оксидів його виявили ще у 1791 р. А у 1795 р. німецький хімік Мартін Гейнріх Клапрот однозначно встановив, що мінерал рутил (поліморф діоксиду титану) містить невідомий елемент, який і назвав титаном.

Рідко хто має час і бажання читати маленькі літери на звороті упаковки. Інакше кожен знав би, що повсякденно стикається з діоксидом титану, зокрема, в зубній пасті та кремах проти загару. Високі оптичні властивості та хімічна стабільність забезпечили йому широке використання у промисловості. Своєю білизною він завдячує відносно високому індексу заломлення (особливо у рутилу: n = 2.76), що у поєднанні з малими розмірами частинок забезпечує сильне розсіяння світла в широкому хвильовому діапазоні. Саме тому основна частка промислового виробництва діоксиду титану припадає на білий пігмент для барвників, а титанові білила замінюють токсичні свинцеві аналоги, незважаючи на дещо вищу вартість. У 2004 р. загальносвітове споживання  $TiO_2$  становило 4.4 млн. тон, з чого на частку лакофарбових матеріалів припадало 58%, на виробництво пластмас – 23%, і на виготовлення ламінованого паперу – 11%. Хоча у протезуванні використовують металічний титан та його сплави, саме шари оксиду на його поверхні у поєднанні з дисоційованими молекулами води забезпечують щільне безпосереднє приєднання до живих тканин [40]. Більш кумедним виглядає використання TiO<sub>2</sub> (під назвою Е171) для "відбілювання" знежиреного молока [41] (цей "цінний" досвід уже перейняли вітчизняні виробники згущеного молока "Омка", "Білики" та "Варіатор"). Хоча, на фоні повідомлень про його можливу цитотоксичну та канцерогенну дію [42], особливо у наноформі [43, 44], це уже зовсім не смішно. Існують і більш наукоємкі приклади використання діоксиду титану, яким і присвячена ця робота.

# 1.3.1. Діоксид титану: кристалічні поліморфи, фізичні властивості та практичне застосування

Зараз відомо одинадцять поліморфів діоксиду титану. Розповсюдженими природними формами є тетрагональні рутил і анатаз, а також орторомбічний брукіт. В метеоритному кратері Ріс у Баварії виявлено також і два утворених під високим тиском поліморфи: моноклинні кристали типу бадделеїту [45] та орторомбічні типу колумбіту  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> [46] (обидва штучно створені раніше [47, 48]). Окрім того, відомі такі синтезовані в лабораторіях поліморфи: моноклинний TiO<sub>2</sub>(B) [49], тетрагональний TiO<sub>2</sub>(H) типу голандиту [50], орторомбічні TiO<sub>2</sub>(R) типу рамсделліту [51], TiO<sub>2</sub>-OI [52], TiO<sub>2</sub>-OII типу котунніту (найтвердіший з усіх відомих оксидів) [53], та кубічний [54]. Під дією тиску і температури поліморфи можуть перетворюватися один в одного: наприклад, монокристалічний анатаз перетворюється у поліморф типу  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> при 4.5 ГПа, тоді як полікристалічний анатаз – у бадделеїт при 13 ГПа, який, у свою чергу, при пониженні тиску до 7 ГПа знову обертається на  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> [55]. З підвищенням температури при атмосферному тиску поліморфи перетворюються у рутил (зокрема, анатаз і брукіт при 700°C і 900°C, відповідно).

Якщо для синтезованих під високим тиском поліморфів характерне підвищення координаційного числа титану (так, у бадделеїту воно рівне семи, а для кубічної структури – дев'яти [54]), то найпоширеніші природні форми діоксиду титану – рутил, анатаз і брукіт – є просто різними просторовими комбінаціями групи  $\text{TiO}_6$ , де катіон титану розташований у центрі дещо деформованого октаєдру, утвореного шістьма аніонами кисню. Для кожного поліморфу характерні свої відхилення від ідеального октаєдра, але у всіх випадках він є витягнутим вздовж однієї з осей, так що два (апексні) кисні більш віддалені від титану порівняно з чотирма іншими (екваторіальними). Найбільше уваги приділяється вивченню та застосуванню рутилу і анатазу як найбільш стабільних поліморфів. За багатьма параметрами (наприклад, розташування атомів та середні довжини зв'язків) вони дуже подібні [56]. Однак, густина анатазу майже на 10% менша ніж у рутилу, а додатковий об'єм зосереджений у порожнинах і впливає на усереднені по комірці властивості типу стисливості чи діелектричної сталої. Крім того, ця невелика відмінність стає важливою при інтеркаляції кристалів.

В обидвох поліморфів елементарна комірка містить шість атомів, але на відміну від тетрагонального рутилу (P4<sub>2</sub>/mnm), стандартну кристалографічну комірку об'ємноцентрованого тетрагонального анатазу (I4<sub>1</sub>/amd) вибирають так, що вона містить дві елементарні комірки.

Атоми розташовані таким чином, що кожен кисень є одночасно екваторіальним для одного титана і апексним для іншого у межах однією комірки. Сусідні октаедри мають спільні ребра та кути: по два і чотири спільних ребра для кожного октаедра в рутилі та анатазі, відповідно. Октаедри деформуються так, що спільні ребра скорочуються відносно ідеального розміру, а решта ребер, у свою чергу, видовжуються. Скорочений зв'язок кисень-кисень часто називають містковим зв'язком, оскільки через нього відбувається взаємодія між іонами титану (метал-кисень-метал).

В рутилі містковий зв'язок поєднує два екваторіальні атоми. Тому октаедри утворюють там вертикальні лінійні ланцюжки. Октаедри, що належать до сусідніх ланцюжків, поєднані лише одним вузлом: іоном кисню, що є для них одночасно апексним та екваторіальним. В анатазі октаедри дотикаються діагональним ребром між апексним та екваторіальним киснями. Тому вони формують зигзагоподібні ланцюжки, перпендикулярні до кристалографічної осі. Існує дві множини таких взаємоперпендикулярних ланцюжків, з'єднаних спільними октаедрами.

Сфера високотехнологічних застосувань діоксиду титану, без перебільшення, вражає. Насамперед, вони пов'язані з тою чи іншою формою його фотоактивності. Так, TiO<sub>2</sub> (особливо у вигляді анатазу) є фотокаталізатором при ультрафіолетовому освітленні (а з додатком іонів азоту, оксидів металів типу триоксиду вольфраму чи вуглецю [57] – і при видимому світлі). Високий окислювальний потенціал позитивних дірок окислює воду з утворенням радикалів гідроксилу. Фотокаталітичні властивості діоксиду титану (явище гідролізу) відкриті ще у 1967 р., а процес, що відбувається під дією світла на поверхні TiO<sub>2</sub>, відомий як ефект Хонди-Фуджішими [58]. Окрім очевидного використання цих властивості для виробництва водню (як палива), вони промислово застосовуються у різних формах для очистки і знезараження води та повітря від забруднень (в тому числі бактеріальних і органічних), а також виготовлення поверхонь, що самоочищуються [59]. Специфічне використання даного ефекту в біохімії дозволило також радикально спростити і вдосконалити методику розщеплення протеїнів та пептидів [60].

Цікавим для практичного використання є виявлений у 1995 р. ефект супергідрофільності: під дією ультрафіолету на поверхні діоксиду титану утворюється мікроструктурована суміш гідрофільної та олеофільної (мастилопоглинаючої) фаз за рахунок локального відщеплення іонів кисню [61]. Це дозволяє створювати скло з TiO<sub>2</sub>-покриттям, що не запотіває та самоочищується (наприклад, дзеркала бокового огляду автомобілів та вікна у будинках).

Окрім очистки навколишнього середовища від відходів, діоксид титану допомагає отримати екологічно чисту енергію. Отримання електроенергії за допомогою звичайних фотоелементів з p-n переходами обходиться на порядок дорожче від стандартних промислових методів. Новий тип сенсибілізованих барвниками сонячних батерей (елементи Гратцеля) розділяє дві головні задачі фотоелемента – поглинання світла та транспорт носіїв заряду. Фотони поглинаються сенсибілізатором, нанесеним на поверхню широкозонного напівпровідника, а розділення заряду відбувається на межі за рахунок інжекції фотоіндукованих електронів з барвника у зону провідності матеріалу підкладки. Поєднання сенсибілізатора з широким спектром поглинання з нанокристалічною оксидною підкладкою дозволяє досягнути понад 10% коефіцієнта конверсії [62–65]. До переваг новітніх фотоелементів слід долучити надзвичайну стабільність, що досягає мільйонів циклів, високі густини допустимих струмів та низьку собівартість через можливість використовувати матеріали невисокої чистоти. За своїми діелектричними властивостями діоксид титану є напівпровідником [66] (при цьому анатаз є напівпровідником n-типу, а рутил – p-типу, що використовується у їх сумісному застосуванні як сенсора газів [67]). Його висока діелектрична проникність знаходить своє застосування у тонкоплівкових конденсаторах [68] і електронних пристроях типу метал-оксид-напівпровідник [69], противідбивних покриттях та інтерференційних фільтрах [70], а також оптоволокні [71].

Хоча і рутил, і анатаз в принципі придатні для використання у фотокаталітичних та фотоелектрохімічних пристроях, здебільшого предметом експериментальних досліджень є анатаз як більш ефективний матеріал. Зокрема, у нього вища зона оптичного поглинання і менша ефективна маса електронів, тобто вища мобільність носіїв заряду [72]. Тому саме він застосовується у процесі інжекції електронів у нових сенсибілізованих барвниками фотоелементах [73].

Зрештою, часом обидва політипи використовуються одночасно, а їхні особливості служать різним задачам. У тих же фотоелементах анатаз є фотосенсибілізованим електродом (через згаданий вище ефективний зв'язок з барвником), а простір між ним і графітним електродом-підкладкою заповнений електроізолюючими та світловідбивними часточками рутилу (оскільки у нього вища діелектрична стала) [74].

Наявність кристалографічних пустот дозволяє розмістити в них шляхом інтеркаляції значну кількість невеликих іонів (водню, літію і т.п.). Введення літію змінює оптичні властивості діоксиду титану: порошок з білого стає темносинім, а плівка перетворюється з прозорої на частково дзеркальну (електрохромізм). Цей ефект застосовується в фотоелектрохромних приладах (вікна, дзеркала, дисплеї), де фотоелектрична плівка описаного вище типу разом з електрохромною плівкою утворюють два електроди комірки, яка, таким чином, є фотохромною [75]. Однак, на відміну від звичайних фотохромних плівок, процеси поглинання світла та забарвлення фізично розділені, а тому можуть керуватися індивідуально (залежно від того, замкнутий контур, чи ні).

# 1.3.2. Інтеркаляція анатазу та рутилу: експериментальні та теоретичні дослідження

Технічний прогрес і пов'язане з ним підвищення енергоспоживання вимагають щораз потужніших і компактніших джерел живлення. Традиційні свинцеві та нікель-кадмієві акумулятори з вмістом отруйних речовин та низькою енергетичною густиною (вимірюється в мA год / г) відходять у минуле. Їм на заміну прийшли нетоксичні літій-іонні батареї високої енергоємності з на порядок вищим числом робочих циклів та без ефекту пам'яті. Анатаз може служити анодом у елементах такого типу [76].

На практиці анатаз не є найкращим вибором для цієї потреби, зокрема, через досить низький потенціал відносно інших електродних матеріалів. Кращі характеристики демонструють, наприклад, споріднені сполуки зі структурою шпінелі LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [77], Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [78] та їх марганцеві аналоги LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i LiMg<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> [79]. Однак, анатаз дуже зручний для дослідження у якості добре вивченого модельного матеріалу, що демонструє типові властивості електродів з оксидів перехідних металів. Незважаючи на те, що властивості інтеркальованого анатазу досить добре вивчені та навіть використовуються у виробництві, відсутня чітка картина мікроскопічних процесів, що лежать у їх основі. Однак, лише повне пізнання механізмів, що відбуваються при інтеркаляції, дозволить ефективно використовувати властивості сполук цього класу.

Як згадувалось раніше, анатаз має об'ємо-центровану тетрагональну структуру (просторова група симетрії  $I4_1/amd$ ). Під час інтеркаляції літію утворюється нова фаза зі складом Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub> (яку часто називають Li-титанат), де внаслідок дисторсії у площині *ab* втрачено вісь четвертого порядку (просторова група симетрії *Imma*) [80]. При цьому зміщення атомів незначні, елементарна комірка дещо стискається вздовж осі *c* і розтягується вздовж осі *b* зі збільшенням об'єму на 4%. Літій розташовується у порожнинах кисневих октаедрів [80]. Структурні зміни можна пояснити як наслідок заселення зв'язуючих атомних орбіталей Ті-Ті електронами, що входять у гратку анатазу паралельно з іонами літію для підтримки зарядової нейтральності.

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

Вже в одній з перших таких робіт [1] теоретично підтверджено вищу здатність анатазу до інтеркаляції літію порівняно з рутилом, а також розраховано енергії адсорбції і встановлено, що одноелектронні привнесені літієм рівні розташуються у щілині між валентною і провідною зоною (стани Ti<sup>3+</sup>).

В періодичному наближенні Хартрі-Фока обчислено потенціали інтеркаляції літію для цілого сімейства поліморфів діоксиду титану (рутил, анатаз, брукіт, рамсделліт, колумбіт, спінель) [81], а також розраховано, що літій повністю іонізується при стехіометрії LiTiO<sub>2</sub> (з переносом заряду здебільшого у кисневу підгратку). Подібні розрахунки середньої напруги інтеркаляції літію в оксиди (зокрема, TiO<sub>2</sub>) і дихалькогеніди металів виконувались також методом псевдопотенціалу [82]. Розрахунки теж показали повну іонізацію літію, однак привнесений заряд розподілявся між аніонами та металом.

Слід особливо звернути увагу на цикл робіт [2–8], де методом моделювання з перших принципів вивчались особливості інтеркаляції літію в рутил і анатаз з врахуванням як термодинамічних так і кінетичних ефектів. Зокрема, встановлено важливу роль сильних локальних деформацій гратки та пружнього екранування міжлітієвих взаємодій, пояснено відсутність інтеркаляції у рутилі при кімнатній температурі (недоступність низкоенергетичних конфігурацій через високу анізотропію дифузії), рівновагу бідної та багатої фаз у літійованому анатазі, а також виявлено можливість існування у ньому фази LiTiO<sub>2</sub>. [2, 8]. Проведені розрахунки відтворюють також характерні експериментальні риси розрядної кривої [4] для обох поліморфів. Змодельовано шляхи інтеркаляції літію в рутил і показано, що розширення гратки-господаря сприяє дифузії іонів літію вздовж тетрагональної осі c, а дисторсія у площині ab – практично призупиняє її; розраховані при цьому коефіцієнти дифузії добре збігаються з експериментальними значеннями [6]. На основі розрахунків передбачено також появу нової фази LiTiO<sub>2</sub> в поліморфі діоксиду титану типу рамсделліту, яка забезпечує сталий потенціал інтеркаляції у широкому діапазоні концентрацій літію [83].

Проводилось також моделювання з перших принципів пружних властивостей поліморфу діоксиду титану типу котунніту [84].

На жаль, відомо лише один квантово-статистичний опис діоксиду титану з допомогою псевдоспін-електронної моделі [9]. В даному випадку псевдоспіновий формалізм використано для опису підсистеми інтеркалянта (літію). Виявлено можливість фазових переходів зі зміною концентрації інтеркальованих іонів та суттєвим зростанням електростатичної ємності системи.

# 1.3.3. Особливості інтеркальованого літієм анатазу: фазова рівновага та подвійні позиції для іонів літію

Інтеркаляція літію в анатаз TiO<sub>2</sub> приводить до виникнення і поширення фази титанату літію Li<sub>0.6</sub>TiO<sub>2</sub> (часом вказують стехіометричний склад Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub> чи Li<sub>0.55</sub>TiO<sub>2</sub>; як буде проілюстровано нижче, це може залежати від розмірів часток TiO<sub>2</sub>). При цьому виникає розшарування на багату та бідну (Li<sub>0.01</sub>TiO<sub>2</sub>) літієм фази [85].

Така двофазна рівновага в електродах акумулятора забезпечує сталий електричний потенціал (т.зв. плато на розрядній кривій) в широкому діапазоні концентрації літію, оскільки при цьому стехіометрія фаз залишається незмінною, при розряді чи заряді варіюються лише їх відносний вміст для підтримання загальної рівноваги [86]. Встановлено, що багата на літій фаза Li-титанат рухається всередину анатазного електрода суцільним фронтом, паралельним до поверхні при інтеркаляції літію, і таким же чином повертається при деінтеркаляції [87].

I в анатазі, і в титанаті літію іони літію можуть перестрибувати з вузла на вузол з енергіями активації 0.2 eB та 0.09 eB, відповідно. Однак, макроскопічні вимірювання зразка як цілого дають енергію активації приблизно 0.5 eB, що легко можна пояснити існуванням міжфазного бар'єру, який і визначає енергію активації в цілому [85].

Проведені недавно методом ЯМР спектроскопії дослідження [88] нанокристалічних зразків інтеркальованого літієм анатазу виявили ряд суттєвих особливостей. Співіснування бідної та багатої на літій фаз можливе лише у частинках, більших за 120 нм, оскільки поверхневий натяг між фазами робить його енергетично невигідним у менших частинках. У системі частинок розміром 40 нм стехіометрія фаз не є сталою і при інтеркаляції вміст літію у обох зростає: до  $Li_{0.1}TiO_2$ в "бідній" та до  $Li_{0.7}TiO_2$  "багатій". Подальше зменшення розмірів частинок привело до виявлення фази з максимально можливим вмістом літію  $Li_1TiO_2$  [89]. Вона може співіснувати з багатою, проникаючи на глибину до 3–4 нм від поверхні частинок (або повністю займаючи частинки, менші від 7 нм). Це пов'язано з різкою втратою рухливості літію при такій концентрації, адже всі октаедричні порожнини заповнені, тоді як дифузія іонів літію потребує вакансій; надзвичайно короткі шляхи дифузії у наночастинках полегшують це завдання.

Експериментально встановлено [90], що іон літію може займати дві відмінні позиції в межах октаедра вздовж осі c (але лише одну з них одночасно). Однак якщо у Li-анатазі вони симетрично розташовані та знаходяться на відстані 1.61 Å одна від одної та мають однакову середню заселеність, то у Li-титанаті – зміщені, їх розділяє лише 0.7 Å та з різною середньою заселеністю ( $n_{\text{LiI}} = 0.32$ ,  $n_{\text{LiII}} = 0.19$ при 10 K, розрахована з температурної залежності заселеностей на основі розподілу Больцмана різниця енергій станів становить 3.8 MeB; симетрія фази така, що у сусідніх октаедрах позиції I і II орієнтовані у протилежних напрямках). Експериментально методом квазіпружного розсіяння нейтронів та теоретично методом молекулярної динаміки виявлено можливість перескоку іонів літію між цими позиціями в пікосекундному часовому діапазоні [91, 92].

Слід зауважити, що наявність двох позицій для іонів літію в межах октаедра експериментально виявлено також і у спінелі  $\text{Li}_{x}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4}$  [79]. Цілком можливо, що ця особливість характерна для широкого класу кристалів з подібною структурою.

#### 1.4. Особливості інтеркаляції монохалькогенідів

Шаруваті напівпровідники досліджуються уже на протязі багатьох років [24]. 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 твердотільні електрогенератори. Застосуванню у якості світлочутливих матеріалів сприяє відносно велика щілина у електронному спектрі, що добре відповідає видимому світловому діапазону. Віднедавна InSe розглядається як матеріал, придатний для катодів твердотільних мікроакумуляторів. 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 ван-дерваальсівські щілини між шарами. Інтеркальований барієм чи літієм селенід індію може застосовуватись як твердотільний електрод, особливо у випадках, коли інтеркаляція можлива у широкому стехіометричному діапазоні [31].

Існує методика стадійного впорядкування (рис. 1.4) матеріалу-господаря (в даному випадку, монохалкогенідів індію та селену) з метою покращення входження іонів інтеркалянта в матрицю чи створення принципової можливості проникнення навіть великих молекулярних груп типу оліго-диметиламіно-метакрилату [93, 94]. 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 [93], 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 надґраток. Якщо після деінтеркаляції відстань між пакетами, збільшена під впливом атомів-гостей, зберігається, то утворюється надґратка з чистої вихідної сполуки. Збільшений міжшаровий проміжок може відігравати у цьому випадку роль потенціального бар'єру. Як показали перші теоретичні роботи [95–97] з проходження струму в структурах з надґратками, провідність у них може визначатись тунелюванням крізь такі бар'єри. Для опису структури електронного спектру в напрямку, перпендикулярному до шарів, в роботах Есакі [98, 99] та ін. спочатку використовувались одновимірні моделі. Було показано, що має місце розщеплення енергетичної зони, яка існує в ідеальному шаруватому матеріалі, на міні-зони, розділені малими щілинами. Зона Бріллюена визначається у цьому випадку періодом надґратки. Ця ідея дозволила інтерпретувати низку електронних процесів у надґратках та гетероструктурах (див. огляди [100, 101]) і дослідити явища, що відбуваються при накладанні зовнішнього електричного поля. Це відкрило шлях від опису основ фізики тунельних діодів до побудови теорії каскадних лазерів. Відзначимо при цьому, що перспективними матеріалами для створення останніх є, зокрема, гетероструктури на базі шаруватих кристалів, таких як GaAs [102].

Разом з тим, у шаруватих кристалах тривимірний закон дисперсії  $\varepsilon(\mathbf{k})$ енергії електронів є більш складний і має суттєво анізотропний характер (відомим є т. зв. закон Фіваза [103, 104]). Розрахунки спектрів для реальних структур 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. Як показують обчислення, виконані для напівпровідникових шаруватих систем [105–107], метод LCAO засвідчує свою придатність і відтворює основні особливості електронного спектру, отримані в рамках схеми LMTO, яка є варіантом DFT у наближенні локальної густини. Незважаючи на свою простоту,



Рис. 1.4. Стадії приготування пакетної структури монохалькогенідів, яке покращує проникнення інтеркалянта в матрицю [93]: вихідну ґратку інтеркалюють нітратом натрію, а потім деінтеркалюють, отримуючи в результаті пакетно-впорядковану матрицю.

підхід LCAO виявився успішним і при розрахунках електронного спектру дво-, три- (і більше) шарового графену [108].

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 досліджувався, як і не аналізувалися особливості самого електронного спектра. Більш ґрунтовний його аналіз та дослідження змін у спектрі, які виникають під впливом різного типу впорядкувань, заслуговують окремої уваги.

Нижче ми наводимо результати розрахунку зонного електронного спектру стадійно впорядкованого шаруватого кристалу зі структурою, що отримана після деінтеркаляції (коли розширені проміжки між сусідніми пакетами залишаються незаповненими) [109]. При обчисленнях ми використовуємо підхід сильного зв'язку, який ґрунтується на схемі LCAO, вибираючи у ролі базисних невироджені електронні орбіталі, локалізовані на атомах окремих шарів. Крім зонного спектру, ми розраховуємо густини електронних станів і аналізуємо їх особливості при різних співвідношеннях між значеннями основних енергетичних параметрів моделі. Розглядаємо також електронні внески до теплоємності та діелектричної сприйнятливості пакетно-впорядкованих систем.

#### 1.5. Модель Бозе-Хаббарда та оптичні ґратки

Модель Бозе–Хаббарда (БХ) [10] широко застосовується для опису термодинаміки та динаміки бозе-атомів у оптичних ґратках [11, 12]. Важливою особливістю таких систем є фазовий перехід у фазу з бозе-конденсатом при дуже низьких температурах. В результаті система може перебувати або в нормальній (NO) фазі (при T = 0 – стан т.зв. мотівського діелектрика, MI), або в фазі, де є бозе-конденсат (надплинний стан, SF). Модель БХ використовується й у інших областях: в теорії явищ, пов'язаних з квантовою делокалізацією атомів водню, адсорбованих на поверхні перехідних металів [13]; при описі квантової поверхні чи об'ємної дифузії легких частинок [14]; при дослідженні термодинаміки інтеркаляції домішкових атомів у кристалічних системах [15].

Серед перших робіт щодо моделі БХ слід згадати роботу [110], де розглянуто термодинаміку моделі в наближенні середнього поля (НСП) за переносом частинок (при точному врахуванні хаббардівського відштовхування). Описано фазовий NO-SF перехід у випадку, коли частинки в локальних позиціях перебувають в основному коливному стані, і показано, що він є переходом другого роду. Одним з напрямків узагальнення і розвитку моделі БХ є врахування збуджених коливних станів бозонів у потенціальних мінімумах у вузлах ґратки. В задачах квантової делокалізації або дифузії міжвузлові перескоки по збуджених станах є значно імовірніші [111, 112]; це ж стосується і оптичних ґраток [113]. Однак, можливість участі збуджених станів у бозе-конденсації розглядалась здебільшого в плані можливості створення їх достатньої заселеності шляхом оптичної накачки і утворення бозе-конденсату в збудженій зоні [114]. Орбітальне виродження збудженого p-стану може при цьому приводити до появи конденсату особливого типу.

Детальний аналіз переходу в фазу з бозе-конденсатом в моделі БХ з двома локальними станами при переносі бозонів лише в збудженій зоні виконано у роботах [16, 17]. В основу розгляду покладено НСП і в границі жорстких бозонів вивчено нестійкість, пов'язану з NO-SF переходом, який відбуваєтся при енергіях збуджень, менших ніж значення модуля параметра перескоку частинок. Досліджено умови, за яких рід фазового переходу змінюється з другого на перший; наведено відповідні фазові діаграми ( $\Theta, \mu$ ) і ( $|t'_0|, \mu$ ). Продемонстровано можливість розшарування на NO і SF фази при фіксованій середній концентрації бозонів. В наближенні хаотичних фаз (НХФ) проведено розрахунок двочасової бозонної функції Гріна ( $\Phi\Gamma$ ) і одночастинкової спектральної густини. Проаналізовано зміни в спектрі збуджень типу «частинка» або «дірка» в області NO-SF переходу.

Не всі фізичні багаточастинкові системи задовольняють припущення про ергодичність, зокрема, воно може не виконуватися при спонтанному порушенні симетрії. Це означає, що у фазовому просторі такої системи існують області, куди не заходить траєкторія точки, яка описує еволюцію багаточастинкової системи. На практиці неергодичність веде до відмінності між ізотермічним та ізольованим відгуками (сприйнятливостями) системи, що пов'язана з наявністю у першому з них вкладу на нульовій частоті. У даній ситуації використання ізольованого відгуку Кубо веде до неправильних значень таких вимірюваних величин як стистивість, теплоємність та сприйнятливість для систем, що описуються моделлю Ізінга [115, 116] (нульовий відгук Кубо), псевдоспін-електронною моделлю [117] та моделлю Фалікова-Кімбала (саме неергодичний вклад дає розбіжність, яка веде до фазового переходу [118, 119]). Модель БХ у границі жорстких бозонів теж належить до класу неергодичних. Однак, всі згадані проблеми легко вирішуються при використанні у розрахунках температурних (мацубарівських) ΦГ [18] замість їх двочасових (зубарівських) аналогів (див., наприклад, методику розрахунку багаточасових кореляційних функцій [19]).

#### 1.6. Модуляція в оптичних ґратках

Фізичні ефекти в системі ультрахолодних бозе-атомів у оптичних ґратках є в полі зору дослідників протягом останніх двох десятиліть. Крім вивчення термодинаміки і опису фазового переходу до надплинної (SF) фази у ґратках різної структури та вимірності, привертають увагу колективні ефекти, пов'язані із взаємодіями різного типу. Основу розгляду складає модель Бозе–Хаббарда, запропонована в [10, 120] і розвинута шляхом включення прямих міжвузлових взаємодій між частинками, відповідальних за появу модульованих та розшарованих фаз [121], а також врахування збуджених одновузлових станів [16]. Розширення одновузлового базису, яке має місце також і у випадку бозонів з ненульовим спіном (наприклад, S = 1, [122, 123]) приводить до ускладнення фазових діаграм і зміни, у тому числі, роду фазового переходу до надплинної фази з 2-го на 1-ий. Основною, разом з тим, при такому переході залишається одновузлова кореляція Uбозонів хаббардівського типу, яка визначає характерний багатокупольний вигляд фазових діаграм  $(t, \mu)$  [16, 120–124], де t—параметр міжвузлового переселення бозонів, а  $\mu$ —їх хімічний потенціал.

Граничний перехід  $U \to \infty$ , який відповідає т.зв. жорстким бозонам (з

обмеженням на числа заповнення  $n_i \leq 1$ ), звужує область застосування теорії до ділянок в околі точок дотику (при T = 0) згаданих куполів [125]. Тим не менше, модель жорстких бозонів достатньо широко використовується при описі бозе-конденсації в оптичних ґратках (див. [126]). Разом з тим, така модель має свою область застосування в теорії іонних провідників [127], систем інтеркальованих чи адсорбованих (на кристалічних поверхнях) частинок [15, 128, 129], а також при описі локально-зв'язаних електронних пар у теорії високотемпературних надпровідників [130].

В рамках моделі жорстких бозонів, доповненої врахуванням першого збудженого локального коливного стану, нами в [16] було проведено дослідження фазового переходу до надплинної фази у випадку, коли перенесення частинок відбувається по збуджених станах; встановлено умови, за яких рід переходу змінюється на перший, описано фазове розшарувавння на нормальну і надплинну фази. Як продовження, в [131] було розглянуто ефекти неергодичності та їх внесок у розподіл бозе-частинок за імпульсами.

Згадану вище двостанову модель жорстких бозонів було розширено в [132] шляхом включення в розгляд зміщень бозе-частинок від рівноважних положень в оптичній ґратці та їх міжвузлової взаємодії, яка приводить до появи збуджень фононного типу (пов'язаних на квантовій мові з переходами між основним і збудженим коливними станами бозе-атомів у вузлах ґратки). Розрахунки корелятора зміщень (функції Гріна  $\langle \langle \hat{x} | \hat{x} \rangle \rangle$ ), який визначає статичну сприйнятливість «дипольного» типу, виявили тенденцію до появи м'яких фононних мод у спектрі та пов'язаних з цим нестійкостей щодо втрати вихідної симетрії і переходу у стан із «замороженими» зміщеннями.

Нашою метою у даній роботі є поглиблене вивчення цієї проблеми. Розглянемо, зокрема, як між собою співвідносяться та взаємно на себе впливають, з одного боку, бозе-конденсація, а з другого — модуляція (або однорідне впорядкування) зміщень бозе-частинок. В основу нашого розгляду буде покладено двостанову модель жорстких бозонів, у якій, на відміну від [16, 132], перенесення частинок відбувається по основних станах. Дане наближення, як показано нижче, враховує зокрема особливості перенесення бозе-атомів у оптичних ґратках з подвійними локальними потенціальнми ямами [20, 21]. Такі ґратки заслуговують уваги у зв'язку з можливостями легкого керування параметрами, що їх характеризують (такими, як енергія тунельного розщеплення в ямах). Буде побудовано фазові діаграми, що визначають області існування різних фаз. Обговоримо також відмінні від оптичних ґраток можливості застосування отриманих результатів.

### 1.7. Двовимірні гексагональні оптичні ґратки зі структурою типу графену

Протягом останнього десятиліття значна увага спрямовується на дослідження та опис явищ, які відбуваються при дуже низьких температурах у підсистемах атомів, розміщених у т. зв. оптичних ґратках. Такі ґратки створюють у лабораторних умовах шляхом інтерференції зустрічних пучків когерентних лазерних променів [11, 12]. Електромагнітне поле, яке при цьому формується, є періодичним у просторі (період визначається довжиною світлової хвилі згаданих променів та відносними кутами між ними). Відповідно, таку ж властивість має потенціал, який діє на частинки (атоми) у цьому полі. Атоми в оптичній ґратці становлять ідеальну квантову систему, де практично всі параметри можна регулювати, а отже вивчати явища, які важко спостерігати в звичайних кристалах. В залежності від кількості та орієнтації пучків, що інтерферують, можна створювати одно-, двота тривимірні ґратки різної симетрії та структури [133].

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

Квантові стани системи бозе-атомів і перехід до фази з бозе-конденсатом (т. зв. надплинної SF-фази) у оптичній ґратці типу графену були спостережені в [134]. Виявлені при цьому області існування різних фаз (моттівського діелектрика і надплинної) узгоджувались якісно з фазовими діаграмами, розрахованими у наближенні середнього поля. Уточнення фазових границь шляхом врахування міжвузлових кореляцій за допомогою кластерного узагальнення схеми Гутцвіллера було проведено пізніше [135]. Зверталась також увага на гексагональні ґратки, у яких на відміну від графену локалізовані стани у вузлах оптичної ґратки є енергетично нееквівалентними, якщо ці вузли належать до різних підґраток. Розглядались випадки різних енергій одновузлового відштовхування ( $U_A \neq U_B$ ) [136] та різних глибин потенціальних ям ( $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$ ) [137, 138]. У другому з них було враховано, що у процесах перенесення частинок і утворення конденсату можуть брати участь, крім s-, ще й збуджені р<sub>*x,y*</sub>-стани атомів, локалізованих у більш глибоких ямах. Це дало змогу дослідити механізми, що ведуть до утворення т. зв. орбітальної (мультиорбітальної) надплинної фази.

Особливостям енергетичного спектру бозонів у оптичних ґратках зі структурою типу графену присвячено небагато робіт. В [139] розглядались зміни у розташуванні діраківських точок і топології спектру під впливом взаємодії між частинками. Було застосоване наближення слабкого зв'язку (в рамках підходу Боголюбова). В роботах [138, 140] ставилось питання про переміщення і можливе зникнення діраківських точок внаслідок анізотропної ( $t_{ij} \neq t_{ij'}$ ) зміни параметрів перенесення частинок між сусідніми вузлами у ґратці (така зміна може бути зумовлена дією механічного струшування [140]). Більш повний аналіз спектру і його перебудови при переходах з одних фаз до інших не проводився.

Теоретичний опис конденсації бозе-частинок у оптичних ґратках, взагалі, і у ґратках зі структурою типу графену, зокрема, проводиться переважно на основі моделі Бозе-Хаббарда [10, 120], а також у її граничному випадку  $(U \to \infty)$  моделі жорстких бозонів [141]. Ця модель адекватно описує термодинаміку і енергетичний спектр бозонної системи при малих рівнях заповнення ( $0 \le n \le 1$ ) і при застосуванні (у її найбільш простому формулюванні) до гексагональних ґраток дає можливість встановити межі областей, де існують основні фази — моттівського діелектрика (MI), надплинна (SF), а також модульована (CDW); остання існує при нееквівалентності підґраток. Розширення моделі жорстких бозонів (шляхом врахування перестрибування  $t_{ij}$  частинок на дальші, крім найближчих, вузли в ґратці) виявило існування нових фаз. Як показано в [142], більший радіус функції  $t_{ij}$  приводить до появи у ґратці типу графену особливої фази — т. зв. бозе-металу.

Модель жорстких бозонів відома ще з 1950-х років. Її перше застосування пов'язане з теорією рідкого гелію в рамках ґраткового опису [143, 144]. Модель була використана в теорії систем джозефсонівських контактів [145], теорії високотемпературної надпровідності у підході локальних пар [146, 147]; була також покладена в основу обчислень іонної провідності у кристалах [127]. На протязі останніх років, крім опису систем ультрахолодних бозе-частинок у оптичних ґратках, модель застосовується при розгляді фізичних процесів, пов'язаних з іонною інтеркаляцією та адсорбцією квантових частинок на поверхні металів [111, 112].

Об'єктом нашого дослідження є спектральні характеристики одночастинкового спектру моделі жорстких бозонів на плоскій гексагональній ґратці (ґратці типу графену) з енергетично нееквівалентними вузлами. Подібна задача для тривимірної ґратки з модельною густиною станів для незбуреного одночастинкового спектру розглядалась в [151] і певні загальні закономірності структури зонного спектру жорстких бозонів були з'ясовані. Ґратка типу графену вносить, однак, свою специфіку у будову спектру і це потрібно вивчити. Доцільно застосовати підхід, викладений в [149, 151]; він ґрунтується на псевдоспіновому формалізмі і використанні методики функцій Гріна при обчисленні спектральних густин. Особливий інтерес становлять зонна структура й одночастинкові спектральні густини для невпорядкованої (нормальної) фази та їх залежності від розміщення рівня хімічного потенціалу бозе-частинок відносно зонного спектру, величини різниці одновузлових енергій  $\delta = (\varepsilon_A - \varepsilon_B)/2$  та температури.

### 1.8. Системи з локальними багатоямними потенціалами: дипольне впорядкування та деформаційні ефекти у модифікованій моделі Блюма–Емері–Гріффітса

Ґраткові моделі відіграють важливу роль інструмента статистичної фізики для дослідження нових об'єктів і явищ, особливо у царині фізики твердого тіла. Прості (на перший погляд) квантові ґраткові моделі часто демонструють багатство фазових станів і складні фазові діаграми. Як добре відомий приклад, можна згадати опис термодинаміки й вивчення фазових переходів типу лад-безлад у кристалах з локально ангармонічними структурними елементами за допомогою квантових ґраткових моделей. Локальні ангармонічні потенціали з багатоямною формою є досить поширеними. Різні локалізації частинок (конфігурації структурних елементів) у них відображаються відповідними квантовими станами. Для систем з двоямними локальними потенціалами (наприклад, кристали з водневими зв'язками) такий підхід веде до поперечної моделі Ізінга (відомої в теорії сегнетоелектриків як модель де Жена [152]). У випадку триямного симетричного потенціалу таку систему описує ґраткова модель Блюма–Емері–Гріффітса (БЕГ) [153]. Цю модель можна застосувати для вивчення кристалів сімейства  $Sn_2P_2S_6$ (з можливим частковим заміщенням  $Sn \rightarrow Pb$  і  $S \rightarrow Se$ , див. [154]), що є гарним прикладом систем з ангармонічними локальними потенціалами.

Модель БЕГ у своєму первинному (псевдоспіновому) представленні є узагальненням моделі Ізінга з S = 1. Поряд з білінійною (J) і біквадратною (K) парними взаємодіями, модель враховує одноіонну анізотропію ( $\Delta$ ), яка відповідає енергетичній щілині між станами з  $\tilde{S}_i^z = \pm 1$  і  $\tilde{S}_i^z = 0$ . Її застосовують для широкого кола задач: від опису фазових переходів у суміші <sup>3</sup>He–<sup>4</sup>He [153] до моделювання флюїдів, бінарних сплавів, магнітних матеріалів [155–157]. У рамках моделі може існувати фазова діаграма з переключенням роду фазового переходу з другого на перший (перехід між фазами з  $\langle \tilde{S}^z \rangle = 0$  і  $\langle \tilde{S}^z \rangle \neq 0$ ) і появою відповідної трикритичної точки (залежно від співвідношень параметрів моделі  $J/\Delta$  і V/J).

Таким чином, застосування моделі БЕГ до кристалів сімейства  $Sn_2P_2S_6$  виглядає цілком виправданим. Зокрема, проведені *ab initio* розрахунки [158] показали, що іонні групи  $P_2S_6$  можуть перебувати у трьох конфігураціях (визначаються своєю формою та розподілом електронного заряду), які в параелектричній фазі можна описати симетричним триямним потенціалом в енергетичному просторі. За відсутності зовнішнього впливу кристал  $Sn_2P_2S_6$  демонструє фазовий перехід другого роду до сегнетоелектричної фази при  $T_c = 337$  К завдяки дипольному впорядкуванню вищезгаданих структурних елементів [159].

Слід також згадати, що термодинамічні властивості кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  чутливі до зовнішнього гідростатичного тиску й до часткових заміщень  $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$  і  $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ . Наприклад, при зростанні тиску температура фазового переходу другого роду  $T_c$  знижується, при  $T_{\text{TCP}} = 220$  К досягається критична точка і, зрештою, сегнетоелектричний стан повністю пригнічується при  $p = p^* = 1.5$  ГПа [154]. Це явище можна пояснити впливом тиску на величину параметра  $\Delta$  [160, 161].

Насправді причини можуть бути складнішими. З мікроскопічної точки зору, безпосереднім чинником впливу тиску є наведена деформація ґратки, яка веде до перебудови локальних ангармонічних потенціалів для відповідних структурних елементів (групи P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>), що в свою чергу впливає на енергетичну рівновагу між різними конфігураціями. Такий механізм можна відтворити в рамках більш повного опису деформаційних явищ у кристалі Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, що і є нашою метою.

Ми відштовхуємось від моделі БЕГ, доповнюючи її вищезгаданою взаємодією з деформацією ґратки (викликаною як зовнішнім тиском, так і самоузгодженими змінами заселеностей локальних конфігураційних станів). В рамках такого узагальнення, ми вивчатимемо деформаційні ефекти, що виникають за наявності фазових переходів першого і другого роду, а також поблизу трикритичної точки. Зокрема, проаналізуємо поведінку об'ємної стисливості в області згаданих фазових переходів.

#### 1.9. Польові ефекти у сегнетової солі

Чергова частина даної дисертації присвячена польовим ефектам у кристалі сегнетової солі (Rochelle salt — RS), яка займає особливе місце в родині сегнетоелектриків з водневими зв'язками. Хоча вивчення її властивостей триває уже четверту сотню років і саме виповнюєть століття відкриття сегнетоелектричного впорядкування (див. перші роботи [162, 163]), деякі особливості структури та точний механізм сегнетоелектричних ФП все ще не з'ясовано (див. роботу [164] і поклики у ній). Кристал RS стає сегнетоелектричним (зі спонтанною поляризацією вздовж осі *a*) у вузькому проміжку температур між  $T_{C1} = 255$  K і  $T_{C1} = 297$  K. Обидві параелектричні фази є орторомбічними ( $P2_12_12_1$ ), тоді як сегнетофаза є моноклінною ( $P2_111$ ). Обидва ФП є другого роду. Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці.

Цікавими є дослідження релаксаційних явищ у RS під дією поперечного електричного поля [22, 23]. Виявлено зменшення спонтанної поляризації після прикладання електричного поля впоперек до сегнетоосі, а також одночасне звуження температурної області існування сегнетофази та зростання часів релаксації.

Численні дослідження структури (починаючи з ранніх результатів Хпроменевої спектроскопії [165] та розсіяння нейтронів [166], див. також огляд [167]) не дають остаточної відповіді на питання про мікроскопічну природу ФП в RS. Діелектрична релаксація в мікрохвильовому діапазоні частот і критичне сповільнення в околі ФП вказують на сценарій типу лад-безлад [168]. З іншого боку, присутність м'якої моди, що спостерігається в інфрачервоному спектрі відбивання та методом комбінаційного розсіяння у низькотемпературній парафазі [169], а



Рис. 1.5. Проекція елементарної комірки сегнетової солі на площину *а–b*, стрілки позначають схему зміщення атомів у м'якій моді за даними дослідження [172]. Слід звернути увагу, що всі чотири піґратки розглядаються незалежно.

також виявлена мікрохвильовими діелектричними вимірюваннями [170], є ознакою переходів типу зміщення.

М'яка мода в парафазі пов'язана зі змінами структури (зокрема, зміщенням кисню O(8) вздовж осі a та поворотом сильно зв'язаних молекул води з іонами O(9) і O(10), які відбуваються при переході до сегнетофази [171]). Така картина підтверджується даними непружного розсіяння нейтронів [172]. Відповідні статичні зміщення породжують додаткові дипольні моменти елементів структури при ФП у сегнетофазу (рис. 1.5).

Такі зміщення можна трактувати і як зміни у відношенні заселеностей двох позицій у невпорядкованій параелектричній структурі (виявленій дослідженнями [173, 174]), а великі значення анізотропних температурних факторів можна пов'язати з локальним безладом [175]. Існування подвійних позицій для атомів вивчалось у так званій моделі розщеплених атомів для RS [176]. Сценарій типу лад-безлад для  $\Phi\Pi$  у RS лежить в основі напівмікроскопічної моделі Міцуї [177], що враховує два ключових ефекти: асиметрію заселеності двох локальних позицій атомів і компенсацію індукованих електричних дипольних моментів у парафазі. Незважаючи на спрощений підхід (лише дві підгратки, індуковані локальні дипольні моменти описано псевдоспінами  $S^z = \pm 1/2$ ), модель успішно пояснює існування двох точок Кюрі та вплив дейтерування [177, 178]. Недавно запропоновано розширення моделі шляхом включення п'єзоелектричного ефекту у зовнішнє поле [179]. Слід також згадати модифікацію феноменологічної теорії Ландау [180], пристосовану до системи з подвійною критичною точкою, що описує властивості кристалу RS в широкій області температури, тиску і концентрації при заміщенні калію амонієм.

Звичайна модель Міцуї (без врахування п'єзоелектричного ефекту) передбачає якісно неправильну поведінку динамічних діелектричних характеристик (діелектричної проникності в НВЧ області, де спостерігається її релаксаційна дисперсія, та відповідних часів релаксації) при температурах, близьких до точок Кюрі (див. напр. [181]). Розрахований в рамках цієї моделі у кінетичному підході Глаубера особливий час релаксації буде розбігатися в точках Кюрі, а діелектрична проникність прямуватиме до  $\varepsilon_{\infty}$  – фонового значення проникності, пов'язаного з електронним внеском. Така поведінка якісно не узгоджується з експериментальними даними [182], згідно яких особливий час релаксації в сегнетовій солі має в точках Кюрі скінчені максимуми, а проникність в НВЧ області має в цих точках як мінімуми, так і максимуми, залежно від частоти. Відзначимо, що поведінка динамічних характеристик, що передбачається звичайною моделлю Міцуї, спостерігається в кристалах RbHSO<sub>4</sub>, які теж описують цією моделлю, але не є п'єзоелектриками у параелектричній фазі. Згадане якісне неузгодження між теорію та експериментом в сегнетовій солі пов'язане з впливом п'єзоелектричної взаємодії на динамічний діелектричний відгук системи і, зокрема, з явищем механічного затискання кристалу високочастотним електричним полем. Звичайна модель Міцуї не розрізняє режимів вільного та затиснутого кристалу та описує, по суті, поведінку механічно вільного кристалу. Запропоноване врахування п'єзоелектричного ефекту дозволяє належно описати частотні зміни у діелектричній проникності сегнетової солі (перехід від вільного кристалу до затиснутого через область п'єзоелектричного резонансу) [183] та отримати якісне і кількісне узгодження з експериментальними даними для часів релаксації [179]. Зауважимо, що в п'єзоелектричних у парафазі кристалах типу KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> подібне неузгодження між теорією та експериментом в околі точки переходу є менш помітним, оскільки тут, на відміну від сегнетової солі, має місце перехід першого роду, і часи релаксації залишаються скінченими, навіть якщо вони знайдені в рамках простих моделей протонного впорядкування без врахування п'єзоелектричних взаємодій.

Основні відмінності у характері залежностей фізичних характеристик сегнетової солі та кристалів типу  $\rm KH_2PO_4$  від зовнішніх полів, спряжених до параметра порядку, також зумовлені зміною роду ФП з першого на другий. У випадку сегнетової солі такими полями є зсувна напруга  $\sigma_4$  та електричне поле  $E_1$ .

Для сегнетової солі розклад Ландау для потенціалу Гіббса

$$\Phi(P_1) = \frac{\alpha}{2}P_1^2 + \frac{\beta}{4}P_1^4 - E_1P_1$$

проводять, як правило, окремо для кожного з двох  $\Phi\Pi$ , припускаючи лінійну температурну залежність коефіцієнта  $\alpha = \alpha_{T1}(T_{C1} - T)$  для нижнього переходу і  $\alpha = \alpha_{T2}(T - T_{C2})$  для верхнього. Поздовжнє електричне поле  $E_1$  (чи зсувна напруга  $\sigma_4$ ) призводить до розмивання обох  $\Phi\Pi$  другого роду, при цьому температурні криві діелектричної проникності згладжуються, а максимальні значення проникності знижуються як

$$\varepsilon_m^{-1} = \frac{3}{2} (4\beta)^{1/3} \varepsilon_0 E_1^{2/3} = k_1 E_1^{2/3}.$$
 (1.1)

Верхній максимум зсувається до вищих температур, а нижній – до нижчих, згідно з

$$|\Delta T_{mi}| = \frac{3}{4} \frac{(4\beta)^{1/3}}{\alpha_{Ti}} E_1^{2/3} = k_2 E_1^{2/3}, \quad i = 1, 2$$
(1.2)

У рамках підходу, запропонованого в [180], температурну залежність коефіцієнта  $\alpha$  вибирають у вигляді

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 (T - T_0)^2,$$

де  $T_0 = \frac{T_{C1} + T_{C2}}{2}$ , а  $T_{C1,2} = T_0 \mp \sqrt{-\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}$ , однак суттєвих переваг при описі польових залежностей діелектричної проникності, помітних, в основному в околах температур Кюрі, такий підхід не дає.

Мікроскопічний опис впливу поздовжнього електричного поля на статичні і динамічні діелектричні, пружні, п'єзоелектричні і акустичні властивості сегнетової солі здійснено в роботі [183] в рамках двопідграткової моделі Міцуї з врахуванням п'єзоелектричних взаємодій. Для польових залежностей статичної діелектричної проникності поблизу нижньої точки Кюрі було отримано задовільне узгодження з експериментом, однак, виявилося, що поблизу верхньої точки Кюрі при обчисленнях слід використовувати певні ефективні значення полів, що нижчі за прикладені в експерименті. Причиною цього ми вважаємо ефект, подібний до того, що спостерігався у BaTiO<sub>3</sub>, а саме накопичення просторового заряду у приелектродних областях зразків, яке призводить до екранування зовнішнього поля в об'ємі кристалу при високих температурах.

### РОЗДІЛ 2

## ЕЛЕКТРЕТНИЙ ЕФЕКТ В ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КРИСТАЛАХ ГРУПИ А<sup>Ш</sup>В<sup>VI</sup>

# 2.1. Теоретичний опис електретного ефекту мікроскопічною моделлю типу граткового газу

Для опису підсистеми інтеркалянта в згаданих вище кристалах нами запропоновано чотиристанове узагальнення моделі Блюма–Емері–Гріффітса з S = 1[153, 184]. Порожня комірка позначена як стан "1". Розташування частинки інтеркалянта в одній з тетраедричних позицій відповідає стану "2" або "4" з енергією E', а перебування в октаедричній позиції еквівалентне стану "3" з енергією E. Відповідно до експериментальних даних вважаємо, що одночасно може заселюватися лише одна позиція в комірці. Таким чином, система характеризується такими величинами, як поляризація  $\sigma = \langle X^{22} \rangle - \langle X^{44} \rangle$ , а також заселеності тетраедричних (полярних)  $n = \langle X^{22} \rangle + \langle X^{44} \rangle$  та октаедричних (неполярних)  $n' = \langle X^{33} \rangle$  позицій, відповідно, де  $X^{\alpha\alpha}$  – проекційні оператори Хаббарда. Надалі для зручності використовуватимуться півсума  $\varepsilon_0 = (E + E')/2$  і піврізниця  $\Delta = (E - E')/2$  енергій позицій.

В модельному гамільтоніані враховано ефективне поле h = dE (де d – ефективний дипольний момент, а E – напруженість поля), що діє на полярні стани у поперечному напрямку (перпендикулярно до шарів), та залежність взаємодії між частинками від локальних позицій, які вони займають:

$$H = H_0 + H',$$

$$\begin{split} H_0 &= \sum_i \left[ E X_i^{33} + E'(X_i^{22} + X_i^{44}) \right] - \mu \sum_i \left[ X_i^{22} + X_i^{33} + X_i^{44} \right] - h \sum_i \left[ X_i^{22} - X_i^{44} \right] \\ H' &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} W_{ij}^{\alpha\beta} X_i^{\alpha\alpha} X_j^{\beta\beta}. \end{split}$$

Ефективне поле h (чи E) – це суперпозиція зовнішнього електричного поля (надалі покладається рівним нулю) і внутрішнього поля, викликаного перерозподілом внутрішніх заряджених домішок чи дефектів, а також носіїв струму в кристалі (що мають місце завдяки впливу атомів інтеркалянта у щілинах Ван дер Ваальса).

В наближенні середнього поля вклад взаємодії виглядає так:

$$H'_{\text{MFA}} = \frac{N}{2} \left[ Vn^2 + J\sigma^2 + 2Unn' + (V+J)n'^2 \right] - \sum_i \left[ Vn + J\sigma + Un' \right] X_i^{22}$$
$$- \sum_i \left[ Un + (V+J)n' \right] X_i^{33} - \sum_i \left[ Vn - J\sigma + Un' \right] X_i^{44},$$

де  $V = \frac{1}{2}(W_{22} + W_{24}), U = W_{23} = W_{34}, J = \frac{1}{2}(W_{22} - W_{24})$  і  $W_{\alpha\beta} = W^{\alpha\beta}(0) - фур'є-образи відповідних енергій взаємодії у центрі зони Бріллюена. Далі отримано систему рівнянь самоузгодження для середніх (поляризації та заселеностей полярних та неполярних станів):$ 

$$\begin{cases} \sigma = 2 \sinh \beta (J\sigma + h) \exp \left[-\beta (\varepsilon_0 - \mu - \Delta - Vn - Un')\right] / Z \\ n = 2 \cosh \beta (J\sigma + h) \exp \left[-\beta (\varepsilon_0 - \mu - \Delta - Vn - Un')\right] / Z \\ n' = \exp \left[-\beta (\varepsilon_0 - \mu + \Delta - Un - (V + J)n')\right] / Z \end{cases},$$

$$Z = 1 + 2 \cosh \beta (J\sigma + h) \exp \left[-\beta (\varepsilon_0 - \mu - \Delta - Vn - Un')\right] \\ + \exp \left[-\beta (\varepsilon_0 - \mu + \Delta - Un - (V + J)n')\right].$$

Термодинамічно стійкі розв'язки цієї системи вибираються за критерієм мінімального значення великого термодинамічного потенціалу:

$$\Omega/N = \frac{1}{2} \left[ Vn^2 + J\sigma^2 + 2Unn' + (V+J)n'^2 \right] - \Theta \ln Z.$$

В основному стані можуть існувати чотири фази: порожні вузли, заповнені октаедричні позиції (ці два стани неполярні) та заповнені "верхні" чи "нижні" тетраедричні позиції (з позитивною чи негативною поляризацією, відповідно):

1. 
$$\sigma = 0, n = 0, n' = 0, \lambda_1 = 0, \Omega_1/N = 0$$

2.  $\sigma = 1, n = 1, n' = 0, \lambda_2 = \varepsilon_0 - \mu - \Delta - V - J - h, \Omega_2/N = \varepsilon_0 - \mu - \Delta - (V + J)/2 - h$ 

3.  $\sigma = 0, n = 0, n' = 1, \lambda_3 = \varepsilon_0 - \mu + \Delta - (V+J), \Omega_3/N = \varepsilon_0 - \mu + \Delta - (V+J)/2$ 4.  $\sigma = -1, n = 1, n' = 0, \lambda_4 = \varepsilon_0 - \mu - \Delta - V - J + h, \Omega_4/N = \varepsilon_0 - \mu - \Delta - (V+J)/2 + h$ 

Знаючи вигляд великого термодинамічного потенціалу, можна побудувати фазову діаграму основного стану (рис. 2.1). Найцікавішим є випадок, коли піврізниця енергій позицій  $\Delta$  є від'ємною. Ріст хімпотенціалу стимулює заселення комірок інтеркалянтом, а збільшення напруженості ефективного поля робить полярні стани більш вигідними. Неполярна заселена фаза "3" розташована між полярними в області малих значень поля. У випадку додатних значень піврізниці енергій позицій  $\Delta$  цей заселений неполярний стан повністю придушується і фазова діаграма основного стану практично відповідає тристановій моделі Блюма–Емері– Гріффітса. Звичайно, в загальному випадку вигляд і форма фазової діаграми залежать від температури. Лінії фазових переходів переходять у відповідні поверхні, зсунуті та деформовані, аж до повного зникнення при достатньо високих температурах (рис. 2.2).

При певних значеннях параметрів моделі та температури існує можливість пройти крізь три фази "1–2–3" при зростанні хімпотенціалу (рис. 2.3(a)). Тут і надалі всі параметри взаємодії, температура, хімпотенціал та ефективне поле h,



Рис. 2.1. Фазова діаграма основного стану для випадку  $\Delta < 0$  в площині «хімічний потенціал – ефективне поле».



Рис. 2.2. Тривимірна фазова діаграма «хімічний потенціал – ефективне поле – температура» (сітка ліній відображає поверхні фазових переходів) для  $\Delta < 0$  при V = 1, J = 0, U = 0; (a)  $\Delta = -0.25$  i (b)  $\Delta = -0.1$ , відповідно.

присутні на рисунках, подані у безрозмірних одиницях, отриманих нормуванням на суму V + J. Значення цієї суми оцінено у приблизно V + J = 0.2 eB (таким чином, безрозмірній температурі T = 0.1 відповідає приблизно 200 K). Приймаючи значення дипольного момента як d = 0.5 Å  $\cdot 2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}$  Kл  $\cong 5$  D, можна оцінити напруженість ефективного поля E = (V + J)h/d, так що безрозмірне значення h = 0.01 на рис. 2.3(а) відповідає E = 20 MB/м. Якщо припустити, що електретна



Рис. 2.3. Деформація фазової діаграми (а) при збільшенні температури дозволяє отримати стрибкоподібну поведінку поляризації (b) внаслідок проходження через три стани при зміні хімпотенціалу (пунктирна лінія на фазовій діаграмі (a)) при Θ = 0.19, Δ = -0.03, V = 0.8, J = 0.2, U = 0.2.


Рис. 2.4. Температурні залежності сприйнятливості  $\tilde{\chi}$  (a) та поляризації (b), що починаються у полярній (h = 0.21) та неполярній (h = 0.21) заселених фазах, при  $\mu = -0.4$ ,  $\Delta = -0.1$ , V = 0.8, J = 0.7, U = 0.2.

напруга пропорційна до значення спонтанної поляризації, а концентрація інтеркалянта лінійно залежить від хімпотенціалу, то стрибки поляризації (рис. 2.3(b)) вельми нагадують згадану раніше пікоподібну поведінку напруги при зміні концентрації. Безрозмірна поляризація  $\sigma$  пов'язана зі справжньою поляризацією як  $P = (d/v_c)\sigma = 0.23 \text{ (Kn/m}^2) \sigma$ , де  $v_c = 7 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$  – об'єм на формульну одиницю.

Згідно стандартного означення, поперечна діелектрична сприйнятливість рівна  $\chi_{\perp} = \partial P/\partial E$ ; наші результати представлені для сприйнятливості  $\tilde{\chi}_{\perp} = \partial \sigma/\partial h$ , пов'язаної зі стандартною як  $\chi_{\perp} = \frac{d^2}{\varepsilon_0 v_c (V+J)} \tilde{\chi}_{\perp} \cong 15 \tilde{\chi}_{\perp}$ , де  $\varepsilon_0$  – діелектрична проникливість вакууму. Температурна залежність діелектричної сприйнятливості демонструє піки (рис. 2.4(а)), коли система проходить повз лінії критичних точок. Така поведінка відповідає експериментальним результатам для діелектричної проникливості. Піки на температурній залежності сприйнятливості з'являються і у випадку, коли вихідною точкою служить полярна фаза "2", і неполярна фаза "3" (рис. 2.4(b)).

#### 2.2. Висновки

Інтеркальовані нікелем селеніди індію та галію демонструють виражений електретний ефект, що має місце лише в області малих концентрацій інтеркалянта. Температурні залежності діелектричної проникливості інтеркальованих зразків виявляють незвичайну пікоподібну структуру в тому ж інтервалі концентрацій. Подальше збільшення вмісту інтеркалянта веде до придушення і електретного ефекту, і особливостей у поведінці діелектричної сприйнятливості.

Найімовірнішою причиною поляризації кристалу є впорядкування локальних квазідиполів, викликане перерозподілом атомів інтеркалянта між неполярними октаедричними та полярними тетраедричними позиціями. Запропонована модель типу лад-безлад, що використовує такий підхід, здатна відтворити як особливості концентраційної залежності величини електретної напруги (перехід через полярний стан при зміні хімпотенціалу), так і температурну поведінку проникливості (прохід в околі лінії критичних точок). Модель також враховує присутність внутрішнього ефективного поля, що стабілізує впорядковану фазу. Це поле виникає завдяки перерозподілу та "заморожуванню" внутрішніх дефектів та зарядів кристалу.

На завершення слід зауважити, що селеніди індію та галію є напівпровідниками, отже процес інтеркаляції суттєво впливатиме на їх електронні спектри. Отже, відповідна теоретична модель мала б враховувати електронну підсистему кристалу. Ця задача вивчатиметься у майбутньому шляхом розширення моделі та перетворення її у псевдоспін-електронну.

### РОЗДІЛ З

## ДІЕЛЕКТРИЧНІ АНОМАЛІЇ ПРИ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ У КРИСТАЛАХ З АЦЕНТРИЧНОЮ ЛОКАЛІЗАЦІЄЮ ІОНІВ

# 3.1. Симетрійний аналіз інтеркальованого літієм анатазу: можливість внутрішнього п'єзоефекту

Як згадувалось раніше, стандартну кристалографічну комірку об'ємоцентрованого тетрагонального анатазу для зручності та більшої наочності вибирають так, що вона містить дві елементарні комірки. Тому відповідна просторова група  $D_{4h}^{19}$  (або  $I4_1/amd$  початок координат 2) містить вдвічі більше операцій симетрії порівняно з відповідною точковою групою симетрії  $D_{4h}$  (4/m m m). Насправді елементарна комірка, що задовольняє усі симетрійні перетворення, містить дві формульні одиниці, тобто у ній є два кисневих октаедри – пустоти, в яких інтеркальований літій може займати одночасно одну з двох позицій (Рис. 3.1).

Заселеність кожного октаедра літієм зручно описувати за допомогою проекційного оператора Хаббарда  $X_{ik}^{pp}$ , де i – індекс елементарної комірки (вузла гратки), k = 1, 2 – індекс підгратки, p = 0 відповідає порожньому октаедру, а p = 1, 2 – перебуванню іону літію в позиції 1 чи 2, відповідно. Базове представлення у операторах Хаббарда відображає мікроскопічну структуру системи і зручне для подальших обчислень.

Якщо перейти до псевдоспінового формалізму, то розташування літію у тій чи іншій позиції кожної з пустот можна описати псевдоспіновим оператором  $\hat{s}_{ik} =$  $(-1)^{k-1}(X_{ik}^{11} - X_{ik}^{22})$ , враховуючи при цьому заселеність пустоти  $\hat{n}_{ik} = X_{ik}^{11} + X_{ik}^{22}$ . Такий формалізм дозволяє розділити диполь-дипольні (псевдоспінові) та міжча-



Рис. 3.1. Схематичне зображення позицій інтеркальованого літію в порожнинах кисневих октаедрів елементарної комірки гратки анатазу. Заселеність позицій 1 і 2 однакова у бідній на літій фазі Li-анатаз та різна – у багатій Li-титанат, при чому вони орієнтовані антипаралельно у сусідніх октаедрах (підгратки k = 1, 2).

стинкові взаємодії аналогічно до підходу, застосованого у моделі Блюма-Емері-Гріффітса (БЕГ) [153].

Симетризовані комбінації середніх

$$n_{\pm} = \frac{1}{2}(n_1 \pm n_2), \qquad \eta_{\pm} = \frac{1}{2}(s_1 \pm s_2)$$
 (3.1)

натомість відображають симетрійні властивості системи і є, одночасно, параметрами порядку (ПП) відповідних фазових переходів (див. Додаток А). Так,  $n_+$  (перетворюється за незвідним представленням  $A_{1g}$  групи  $D_{4h}$ ) відповідає концентрації літію (середній заселеності октаедричних пустот),  $n_-$  (представлення  $B_{2u}$ ) – різниці заселеностей пустот в підгратках 1 і 2,  $\eta_+$  (представлення  $A_{2u}$ ) – поляризації вздовж осі z, а  $\eta_-$  (представлення  $B_{1g}$ , за яким відбувається фазовий перехід в підгрупу  $D_{2h}$ , що відповідає Li-титанату) одночасно описує антиполяризацію вздовж осі z і деформацію  $U_{xx} - U_{yy}$  в площині ab (внутрішній п'єзоефект).

## 3.2. Аналіз фазової рівноваги за допомогою розкладу Ландау

Спираючись на результати симетрійного аналізу системи, виконаного у попередньому розділі, можна зробити якісний аналіз її термодинамічної поведінки за допомогою розкладу Ландау для вільної енергії

$$F = F_0 + \frac{1}{2}a\rho^2 + \frac{1}{3}b\rho^3 + \frac{1}{4}c\rho^4 + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 - h\eta - \mu\rho, \qquad (3.2)$$

де  $\rho$  описує концентрацію інтеркалянта (літію), а параметр порядку  $\eta$  відповідає раніше означеному  $\eta_-$ ; на коефіцієнти розкладу накладено такі умови:

$$A = A_0 + A_1 \rho, \qquad B > 0, \qquad c > 0.$$

Рівноважний стан системи описується мінімумом вільної енергії

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = a\rho + b\rho^2 + c\rho^3 + \frac{1}{2}A_1\eta^2 - \mu = 0, \qquad (3.3)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = A\eta + B\eta^3 - h = 0. \tag{3.4}$$

Обмежимо наш подальший аналіз випадком відсутності "поля": h = 0. Тоді рівняння (3.4) може мати або тривіальний розв'язок  $\eta = 0$ , або відмінний від нуля:

$$A + B\eta_0^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \eta_0 = \pm \sqrt{-(A_0 + A_1 \rho)/B}.$$
 (3.5)

Оскільки B > 0, то для існування дійсного  $\eta_0$  повинна виконуватися умова  $A_0 + A_1 \rho < 0$ , яка змушує покласти  $A_0 > 0$  і  $A_1 < 0$ , що дає

$$\eta_0^2 = \frac{|A_1|\rho - A_0}{B}, \qquad \rho > \frac{A_0}{|A_1|}.$$
(3.6)

Розглянемо окремо випадки  $\eta = 0$  і  $\eta \neq 0$ .

I.  $\eta = 0$ .

Як видно з рівняння (3.3)

$$\varphi(\rho) = \mu, \qquad \varphi(\rho) \equiv a\rho + b\rho^2 + c\rho^3.$$
 (3.7)

Це рівняння матиме три розв'язки для певного діапазону значень хімпотенціалу (тобто, існування фазового переходу зі стрибком  $\rho$ ), якщо існуватимуть екстремуми функції  $\varphi(\rho)$ , тобто рівняння

$$\frac{\partial \varphi(\rho)}{\partial \rho} = a + 2b\rho + 3c\rho^2 = 0.$$

матиме ненульові розв'язки

$$\rho_{1,2} = \frac{1}{3c} \left[ -b \pm \sqrt{b^2 - 3ac} \right], \qquad (3.8)$$

що дає умову на значення коефіцієнтів розкладу Ландау

$$b^2 - 3ac > 0. (3.9)$$

Аналогічну умову можна отримати, розрахувавши з умови занулення другої похідної

$$\frac{\partial^2 \varphi(\rho)}{\partial \rho^2} = 2b + 6c\rho = 0,$$

ординату точки перегину

$$\rho^* = -b/3c, (3.10)$$

і вимагаючи, щоб значення похідної у цій точці було від'ємним  $\partial \varphi(\rho) / \partial \rho|_{\rho=\rho^*} < 0$ . Оскільки крива  $\varphi(\rho)$  завжди проходить через точку перегину і симетрична відносно неї, то через цю ж точку проходить і лінія фазового переходу, що відбуватиметься при такому значенні хімпотенціалу:

$$\varphi(\rho^*) = \frac{b}{3c} \left(\frac{2b^2}{9c} - a\right) = \mu^*.$$
 (3.11)

Якщо параметр  $\rho$  описує концентрацію, то це накладає додаткову умову  $\rho \ge 0$ : для того, щоб менший з розв'язків (3.8) був додатнім, обов'язково, принаймні, b > 0.

II.  $\eta = \pm \eta_0$ .

Виконавши аналогічні розрахунки, отримуємо вираз, подібний до рівняння (3.7), але дещо "перенормований":

$$\tilde{a}\rho + b\rho^2 + c\rho^3 = \tilde{\mu}, \qquad \tilde{a} = a - \frac{|A_1|^2}{2B}, \quad \tilde{\mu} = \mu - \frac{A_0|A_1|}{2B}.$$
 (3.12)

Умова існування фазового переходу

$$b^2 - 3\tilde{a}c > 0 \tag{3.13}$$

та значення хімпотенціалу в цій точці

$$\tilde{\mu}^* = \frac{b}{3c} \left( \frac{2b^2}{9c} - \tilde{a} \right) \tag{3.14}$$

теж мають подібний вигляд.

Як видно з наведених вище міркувань, залежно від значень коефіцієнтів розкладу Ландау система може демонструвати різноманітну поведінку, наприклад, при зміні хімпотенціалу. Обмежимось надалі аналізом випадку, що якісно відповідає фазовому розшаруванню на бідну і багату фази у літійованому анатазі.

Якщо порівняти умови (3.9) і (3.13), то можна отримати узагальнений вираз

$$3ac - \frac{3}{2} \frac{|A_1|^2}{B}c < b^2 < 3ac, \tag{3.15}$$

що описує ситуацію, коли у фазі І існує лише один розв'язок для  $\rho$ , а у фазі ІІ при відмінному від нуля  $\eta_0$  їх може бути три. Об'єднавши рівняння для визначення рівноважних значень  $\rho$  і умову  $F_{\rm I} = F_{\rm II}$  фазового переходу першого роду між фазами І і ІІ, отримаємо систему рівнянь для розрахунку значень  $\rho_{\rm I}$ ,  $\rho_{\rm II}$  і  $\mu$  в точці фазового переходу:

$$a\rho_{\rm I} + b\rho_{\rm I}^{2} + c\rho_{\rm I}^{3} = \mu,$$
  

$$\tilde{a}\rho_{\rm II} + b\rho_{\rm II}^{2} + c\rho_{\rm II}^{3} = \tilde{\mu},$$
  

$$\frac{1}{2}a\rho_{\rm I}^{2} + \frac{1}{3}b\rho_{\rm I}^{3} + \frac{1}{4}c\rho_{\rm I}^{4} - \mu\rho_{\rm I} =$$
  

$$= \frac{1}{2}a\rho_{\rm II}^{2} + \frac{1}{3}b\rho_{\rm II}^{3} + \frac{1}{4}c\rho_{\rm II}^{4} + \frac{1}{2}A(\rho_{\rm II})\eta_{0}^{2}(\rho_{\rm II}) + \frac{1}{4}B\eta_{0}^{4}(\rho_{\rm II}) - \mu\rho_{\rm II}.$$
(3.16)

Якісну ілюстрацію фазових перетворень, які виникають внаслідок інтеркаляції літію у анатаз, можна отримати для такого набору коефіцієнтів розкладу Ландау (3.2):  $a = 10.8, b = -35.2, c = 45.7, A_0 = 0.2, A_1 = -9.1, B = 9$ . Тоді задовольняється умова (3.15) і, як показує аналіз вільної енергії (Рис. 3.2), при зростанні хімпотенціалу перехід першого роду з гілки I на гілку II (3.16) відбувається швидше, ніж міг би відбутися потенційний фазовий перехід другого роду при досягненні  $\rho(\mu) = \rho_c$ .



Рис. 3.2. Залежність вільної енергії від хімпотенціалу для гілок з нульовим та відмінним від нуля параметром порядку  $\eta$ : виконується умова фазового переходу першого роду.

Відповідний фазовий перехід першого роду супроводжується стрибками параметрів  $\rho$  та  $\eta$  (Рис. 3.3 і 3.4). Слід зауважити, що внаслідок близькості точок фазових переходів при зростанні хімпотенціалу система може "проскочити" точку переходу першого роду за рахунок метастабільності, тому перехід другого роду



Рис. 3.3. Стрибок параметра *ρ* при фазовому переході першого роду. Термодинамічно стійкі розв'язки виділені суцільною кривою. В режимі *ρ* = const відбувається фазове розшарування на фази зі значеннями *ρ*<sub>I</sub> та *ρ*<sub>II</sub>.



Рис. 3.4. Стрибок параметра  $\eta$  при фазовому переході першого роду. Термодинамічно стійкі розв'язки виділені суцільною кривою.

таки може реалізуватися з подальшим переходом першого роду в точці повороту  $\rho(\mu)$ . Все наведене вище обговорення стосувалося випадку  $\mu = \text{const.}$  Однак, в інтеркальованому анатазі реалізується випадок фіксованої концентрації літію ( $\rho = \text{const}$ ). Тоді система розшарується на фази зі значеннями  $\rho_{\text{I}}$  і  $\rho_{\text{II}}$  (Рис. 3.3) та відповідними вагами  $w_{\text{I}}$  і  $w_{\text{II}}$ , так що  $\rho_{\text{fixed}} = w_{\text{I}}\rho_{\text{I}} + w_{\text{II}}\rho_{\text{II}}$ . Хімпотенціал системи при цьому буде сталий і рівний хімпотенціалу, при якому відбувається фазовий перехід першого роду в режимі  $\mu = \text{const.}$ 

Скориставшись рівністю

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = A + 3B\eta^2 = \frac{\partial h}{\partial \eta},$$

можна розрахувати сприйнятливість по параметру порядку  $\eta$  (спряжену до поля h; в даному випадку ця "сприйнятливість" відповідатиме, зокрема, пружній сталій системи)

$$\chi \equiv \frac{\partial \eta}{\partial h} = \left[ A_0 - |A_1|\rho + 3B\eta^2 \right]^{-1}.$$
(3.17)

Ії вигляд залежатиме від того, в якій фазі перебуває система:

$$\eta = 0: \quad \chi_{\rm I} = \left[A_0 - |A_1|\rho_{\rm I}\right]^{-1},$$
(3.18)

$$\eta = \eta_0$$
:  $\chi_{\rm II} = \frac{1}{2} \left[ |A_1| \rho_{\rm II} - A_0 \right]^{-1}$ . (3.19)

Оскільки згаданий вище фазовий перехід є першого роду, то сприйнятливість має стрибок, величину якого можна розрахувати на основі виразів (3.19), маючи розв'язки системи (3.16).

Скориставшись рівністю  $A_0 - |A_1|\rho = -B\eta^2$ , сприйнятливість (3.17) при  $\eta \neq 0$  можна записати у вигляді

$$\chi = \left[2B\eta^2\right]^{-1}.\tag{3.20}$$

Таким чином, при наближенні (як з одного, так і з другого боку) до точки  $\rho_c = A_0/|A_1|$  (3.6) можливого фазового переходу другого роду, сприйнятливості (3.18) і (3.20) розбігаються.

# 3.3. Граткова модель для опису інтеркальованого літієм анатазу

## 3.3.1. Модельний гамільтоніан та опис термодинаміки в наближенні середнього поля

Хоча розклад Ландау і дозволяє виявити можливість фазового розшарування у системі, спираючись лише на результати симетрійного аналізу, детальне дослідження її термодинамічних властивостей з врахуванням залежності від температури та інших параметрів можна виконати лише з допомогою мікроскопічного підходу. Модельний гамільтоніан

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_{\text{int}} + \hat{H}_{\text{def}},$$
 (3.21)

окрім одночастинкового вкладу  $\hat{H}_1$  враховує взаємодію між частинками  $\hat{H}_{\rm int}$  та деформацію гратки  $\hat{H}_{\rm def}$ :

$$\hat{H}_{1} = \sum_{i} \sum_{k} \sum_{p} (\varepsilon_{0} - \mu) X_{ik}^{pp} - h \sum_{i} (s_{i1} + s_{i2}) - \Delta \sum_{i} (s_{i1} - s_{i2}),$$

$$\hat{H}_{int} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{kl} \sum_{pq} W_{kl}^{pq}(i, j) X_{ik}^{pp} X_{jl}^{qq},$$

$$\hat{H}_{def} = \frac{1}{2} N C U^{2},$$
(3.22)

де

$$\Delta = \alpha U, \quad U = U_{xx} - U_{yy}; \qquad k, l = 1, 2, \qquad p, q = 0, 1, 2;$$

 $\mu$  – хімпотенціал частинок інтеркалянта (надалі приймемо за його початок відліку  $\varepsilon_0$ ), h – зовнішнє електричне поле,  $\Delta$  – породжене деформацією внутрішнє поле, U – ефективна деформація у площині XY ( $\sigma = \partial(\Omega/N)/\partial U$  – напруженість),  $W_{kl}^{pq}(i, j)$  – енергії взаємодії між частинками у відповідних позиціях, N – число вузлів. Таким чином, окрім напівфеноменологічного вкладу у зміну енергії гратки  $\hat{H}_{def}$ , враховано появу ефективного внутрішнього антисиметричного (як у моделі Міңуї) поля  $\Delta$ , що виникає внаслідок індукованої інтеркаляцією деформації гратки та робить позиції нееквівалентними. На відміну від звичайного граткового газу, запропонована модель враховує дві рівноважні позиції для інтеркальованих частинок. Такі багатостанові моделі (див., наприклад, [39, 185]) досить рідкісні, оскільки найпоширенішими є однопозиційні інтеркальовані сполуки. Тут також враховано деформаційні ефекти, оскільки індукована інтеркаляцією деформація гратки анатазу впливає на ефективний потенціал для іонів літію [186].

У наближенні середнього поля (НСП) гамільтоніан (3.21) лінеаризується

$$\hat{H}_{\text{MFA}} = NE_0 + \sum_i \sum_k \sum_p H_{kp} X_{ik}^{pp},$$
 (3.23)

і, якщо врахувати симетрійні властивості фур'є-образів енергій взаємодії в центрі зони Брілюена

$$\begin{split} W_{11}^{11} &= W_{11}^{22} = W_{22}^{11} = W_{22}^{22}, \\ W_{12}^{12} &= W_{21}^{21} = W_{12}^{21} = W_{21}^{12}, \\ W_{12}^{12} &= W_{21}^{21} = W_{21}^{21}, \\ W_{12}^{11} &= W_{12}^{22} = W_{21}^{11} = W_{21}^{22}, \end{split}$$

то вклад середніх та ефективні поля мають такий вигляд

$$E_{0} = \frac{1}{2} W_{11}^{11} \left( \langle X_{1}^{11} \rangle^{2} + \langle X_{1}^{22} \rangle^{2} + \langle X_{2}^{11} \rangle^{2} + \langle X_{2}^{22} \rangle^{2} \right) + W_{11}^{12} \left( \langle X_{1}^{11} \rangle \langle X_{1}^{22} \rangle + \langle X_{2}^{11} \rangle \langle X_{2}^{22} \rangle \right) + W_{12}^{11} \left( \langle X_{1}^{11} \rangle \langle X_{2}^{11} \rangle + \langle X_{1}^{22} \rangle \langle X_{2}^{22} \rangle \right) + W_{12}^{12} \left( \langle X_{1}^{11} \rangle \langle X_{2}^{22} \rangle + \langle X_{1}^{22} \rangle \langle X_{2}^{11} \rangle \right),$$

$$H_{11} = -\mu - h - \Delta$$
  

$$- \left( W_{11}^{11} \langle X_{1}^{11} \rangle + W_{11}^{12} \langle X_{1}^{22} \rangle + W_{12}^{11} \langle X_{2}^{11} \rangle + W_{12}^{12} \langle X_{2}^{22} \rangle \right),$$
  

$$H_{12} = -\mu + h + \Delta$$
  

$$- \left( W_{11}^{11} \langle X_{1}^{22} \rangle + W_{11}^{12} \langle X_{1}^{11} \rangle + W_{12}^{11} \langle X_{2}^{22} \rangle + W_{12}^{12} \langle X_{2}^{11} \rangle \right),$$
  

$$H_{21} = -\mu + h - \Delta$$
  

$$- \left( W_{11}^{11} \langle X_{2}^{11} \rangle + W_{11}^{12} \langle X_{2}^{22} \rangle + W_{12}^{11} \langle X_{1}^{11} \rangle + W_{12}^{12} \langle X_{1}^{22} \rangle \right),$$
  

$$H_{22} = -\mu - h + \Delta$$
  

$$- \left( W_{11}^{11} \langle X_{2}^{22} \rangle + W_{11}^{12} \langle X_{2}^{11} \rangle + W_{12}^{11} \langle X_{1}^{22} \rangle + W_{12}^{12} \langle X_{1}^{11} \rangle \right).$$
  
(3.24)

Середні заселеності позицій можна розрахувати, розв'язавши систему рівнянь самоузгодження

$$\langle X_k^{pp} \rangle = Z_k^{-1} \mathrm{e}^{-\beta H_{kp}}, \qquad (3.25)$$

де статсуми підграток рівні

$$Z_k = 1 + e^{-\beta H_{k1}} + e^{-\beta H_{k2}}, \qquad (3.26)$$

а термодинамічно стійкі розв'язки вибираються з умови мінімуму великого термодинамічного потенціалу

$$\Omega/N = E_0 + \frac{1}{2}CU^2 - \Theta \ln(Z_1 Z_2).$$
(3.27)

Для введеного у розділі 3.1 (n, s)-представлення матимемо такі рівнянь самоузгодження

$$n_{k} = Z_{k}^{-1} \left( e^{-\beta H_{k1}} + e^{-\beta H_{k2}} \right),$$
  

$$s_{k} = (-1)^{k-1} Z_{k}^{-1} \left( e^{-\beta H_{k1}} - e^{-\beta H_{k2}} \right),$$
(3.28)

де вигляд вкладу середніх  $E_0$  у великий термодинамічний потенціал (3.27) та

ефективних полів дещо змінюється

$$E_{0} = \frac{1}{4} \Big[ W_{11}^{+}(n_{1}^{2} + n_{2}^{2}) + W_{11}^{-}(s_{1}^{2} + s_{2}^{2}) + 2W_{12}^{+}n_{1}n_{2} - 2W_{12}^{-}s_{1}s_{2} \Big],$$

$$H_{11} = -\mu - h - \Delta - \frac{1}{2} \left( W_{11}^{+}n_{1} + W_{11}^{-}s_{1} + W_{12}^{+}n_{2} - W_{12}^{-}s_{2} \right),$$

$$H_{12} = -\mu + h + \Delta - \frac{1}{2} \left( W_{11}^{+}n_{1} - W_{11}^{-}s_{1} + W_{12}^{+}n_{2} + W_{12}^{-}s_{2} \right),$$

$$H_{21} = -\mu + h - \Delta - \frac{1}{2} \left( W_{12}^{+}n_{1} + W_{12}^{-}s_{1} + W_{11}^{+}n_{2} - W_{11}^{-}s_{2} \right),$$

$$H_{22} = -\mu - h + \Delta - \frac{1}{2} \left( W_{12}^{+}n_{1} - W_{12}^{-}s_{1} + W_{11}^{+}n_{2} + W_{11}^{-}s_{2} \right),$$
(3.29)

та введено такі позначення для енергій взаємодії

$$W_{11}^{\pm} = W_{11}^{11} \pm W_{11}^{12}, \qquad W_{12}^{\pm} = W_{12}^{11} \pm W_{12}^{12}.$$
 (3.30)

Якщо, зрештою, перейти до симетризованих комбінацій середніх (3.1), що перетворюються за незвідними представленнями і можуть бути ПП, то отримаємо таку систему рівнянь самоузгодження

$$n_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ Z_1^{-1} \left( e^{-\beta H_{11}} + e^{-\beta H_{12}} \right) \pm Z_2^{-1} \left( e^{-\beta H_{21}} + e^{-\beta H_{22}} \right) \right],$$
  

$$\eta_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ Z_1^{-1} \left( e^{-\beta H_{11}} - e^{-\beta H_{12}} \right) \mp Z_2^{-1} \left( e^{-\beta H_{21}} - e^{-\beta H_{22}} \right) \right], \qquad (3.31)$$

де вигляд вкладу середніх  $E_0$  у великий термодинамічний потенціал (3.27) і ефективних полів знову зазнає змін

$$E_{0} = \frac{1}{2} \Big[ W_{++} n_{+}^{2} + W_{+-} n_{-}^{2} + W_{--} \eta_{+}^{2} + W_{-+} \eta_{-}^{2} \Big],$$

$$H_{11} = -\mu - h - \Delta - \frac{1}{2} (W_{++} n_{+} + W_{+-} n_{-} + W_{--} \eta_{+} + W_{-+} \eta_{-}),$$

$$H_{12} = -\mu + h + \Delta - \frac{1}{2} (W_{++} n_{+} + W_{+-} n_{-} - W_{--} \eta_{+} - W_{-+} \eta_{-}),$$

$$H_{21} = -\mu + h - \Delta - \frac{1}{2} (W_{++} n_{+} - W_{+-} n_{-} - W_{--} \eta_{+} + W_{-+} \eta_{-}),$$

$$H_{22} = -\mu - h + \Delta - \frac{1}{2} (W_{++} n_{+} - W_{+-} n_{-} + W_{--} \eta_{+} - W_{-+} \eta_{-}),$$
(3.32)

та необхідно ввести нові позначення для енергій взаємодії

$$W_{\pm} = W_{11}^{\pm} \pm W_{12}^{\pm}, \qquad W_{\pm} = W_{11}^{\pm} \pm W_{12}^{\pm}.$$
 (3.33)

Оскільки напруженість  $\sigma = \partial(\Omega/N)/\partial U$ , то врахувавши означення  $\Delta = \alpha U$  і вигляд великого термодинамічного потенціалу (3.27), отримаємо вираз для

деформації

$$U = \frac{2\alpha}{C} (\tilde{\sigma} + \eta_{-}), \qquad (3.34)$$

де  $\tilde{\sigma}=\sigma/2\alpha$  – промасштабоване безрозмірне напруження. Звідси слідує

$$\frac{1}{2}CU^2 = k_{\Delta}(\tilde{\sigma} + \eta_-)^2, \qquad \Delta = k_{\Delta}(\tilde{\sigma} + \eta_-), \qquad (3.35)$$

де  $k_{\Delta} = 2\alpha^2/C$ . Таким чином, деформація (3.34) може виникати спонтанно за рахунок появи ПП  $\eta_-$  навіть при відсутності напруження, породжуючи при цьому антисиметричне внутрішнє поле  $\Delta$ .

Оскільки узагальненою координатою великого термодинамічного потенціалу  $\Omega$  (3.27) є деформація U, а у даному випадку зручно досліджувати варіації напруження  $\sigma$ , то шляхом перетворення Лежандра

$$\mathrm{d}\Omega = \dots + \sigma \mathrm{d}U = \dots + \mathrm{d}(\sigma U) - U \mathrm{d}\sigma,$$

слід перейти до такої форми термодинамічного потенціал<br/>у $\widetilde{\Omega}$ 

$$\widetilde{\Omega} = \Omega - \sigma U. \tag{3.36}$$

Відповідний деформаційний вклад до термодинамічного потенціалу матиме вигляд

$$\frac{1}{2}CU^2 - \sigma U = k_\Delta(\eta_-^2 - \tilde{\sigma}^2).$$

#### 3.3.2. Аналіз фазової діаграми основного стану

Оскільки гамільтоніан (3.21) має квазікласичний вигляд, то при нульовій температурі розмиття станів відсутнє і однорідна система може перебувати лише в одному з дев'яти можливих станів  $|p_1p_2\rangle$  (нижче використано більш наочні позначення, де стрілочки "догори" та "вниз" вказують зайняті позиції, наприклад,  $|10\rangle \equiv |\uparrow 0\rangle$ ) з відповідним значенням термодинамічного потенціалу (3.36):

$$\begin{split} |00\rangle &: \qquad & \widetilde{\Omega}_0 = -k_\Delta \tilde{\sigma}^2, \\ |\uparrow 0\rangle &: \qquad & \widetilde{\Omega}_1 = -\mu - h - W_1 - k_\Delta (\tilde{\sigma} + \frac{1}{2})^2, \\ |\downarrow 0\rangle &: \qquad & \widetilde{\Omega}_2 = -\mu + h - W_1 - k_\Delta (\tilde{\sigma} - \frac{1}{2})^2, \\ |0\downarrow\rangle &: \qquad & \widetilde{\Omega}_3 = -\mu + h - W_1 - k_\Delta (\tilde{\sigma} + \frac{1}{2})^2, \\ |0\uparrow\rangle &: \qquad & \widetilde{\Omega}_4 = -\mu - h - W_1 - k_\Delta (\tilde{\sigma} - \frac{1}{2})^2, \\ |\uparrow\uparrow\rangle &: \qquad & \widetilde{\Omega}_5 = -2\mu - 2h - 2W_2 - k_\Delta \tilde{\sigma}^2, \\ |\downarrow\downarrow\rangle &: \qquad & \widetilde{\Omega}_6 = -2\mu + 2h - 2W_2 - k_\Delta \tilde{\sigma}^2, \\ |\downarrow\downarrow\rangle &: \qquad & \widetilde{\Omega}_7 = -2\mu - 2W_3 - k_\Delta (\tilde{\sigma} + 1)^2, \\ |\downarrow\uparrow\rangle &: \qquad & \widetilde{\Omega}_8 = -2\mu - 2W_3 - k_\Delta (\tilde{\sigma} - 1)^2; \end{aligned}$$
(3.37)

де використано такі позначення для фур'є-образів енергій взаємодії

$$W_{1} = \frac{1}{8}(W_{++} + W_{+-} + W_{--} + W_{-+}) = \frac{1}{2}W_{11}^{11},$$
  

$$W_{2} = \frac{1}{4}(W_{++} + W_{--}) = \frac{1}{2}(W_{11}^{11} + W_{12}^{12}),$$
  

$$W_{3} = \frac{1}{4}(W_{++} + W_{-+}) = \frac{1}{2}(W_{11}^{11} + W_{12}^{11}).$$
(3.38)

Як видно з виразів (3.37), при  $\tilde{\sigma} > 0$  (в т.ч.  $\tilde{\sigma} \to +\varepsilon$ ) рівні 1, 3 і 7 *завэнсди* лежатимуть нижче від рівнів 4, 2 і 8, відповідно. Тому останні надалі не розглядатимуться.

Прирівнявши значення термодинамічного потенціалу між різними станами, можна отримати рівняння для відповідного фазового переходу (ФП):

$ 0\rangle \leftrightarrow  1\rangle$ :	$\mu = -h - W_1 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}),$
$ 0\rangle \leftrightarrow  3\rangle$ :	$\mu = h - W_1 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}),$
$ 0\rangle \leftrightarrow  5\rangle$ :	$\mu = -h - W_2,$
$ 0 angle \leftrightarrow  6 angle$ :	$\mu = h - W_2,$
$ 0\rangle \leftrightarrow  7\rangle$ :	$\mu = -W_3 - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}),$
$ 1\rangle \leftrightarrow  3\rangle$ :	h = 0,

$$\begin{split} |5\rangle \leftrightarrow |6\rangle : & h = 0, \\ |5\rangle \leftrightarrow |7\rangle : & \mu = (W_3 - W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}), \\ |6\rangle \leftrightarrow |7\rangle : & \mu = -(W_3 - W_2) - k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}), \\ |1\rangle \leftrightarrow |5\rangle : & \mu = -h + (W_1 - 2W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\ |3\rangle \leftrightarrow |6\rangle : & \mu = h + (W_1 - 2W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\ |1\rangle \leftrightarrow |7\rangle : & \mu = h + (W_1 - 2W_3)k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{3}{4}), \\ |3\rangle \leftrightarrow |7\rangle : & \mu = -h + (W_1 - 2W_3)k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{3}{4}), \\ |1\rangle \leftrightarrow |6\rangle : & \mu = 3h + (W_1 - 2W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}), \\ |3\rangle \leftrightarrow |5\rangle : & \mu = -3h + (W_1 - 2W_2) + k_\Delta(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}). \end{split}$$
(3.39)

Фазові діаграми (ФД) основного стану в площині  $\mu$ -h, розраховані на основі рівнянь (3.39), зображено на рис. 3.5, 3.6 і 3.8 з використанням таких позначень:

$$\mu_{0} = -W_{3} - k_{\Delta}(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}),$$

$$\mu_{1} = -W_{1} - k_{\Delta}(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}),$$

$$\mu_{2} = W_{1} - 2W_{3} - k_{\Delta}(\tilde{\sigma} + \frac{3}{4}),$$

$$\mu_{3} = W_{1} - 2W_{2} + k_{\Delta}(\tilde{\sigma} + \frac{1}{4}),$$

$$h_{1} = W_{3} - W_{2} + k_{\Delta}(\tilde{\sigma} + \frac{1}{2}).$$
(3.40)

Очевидно, що вигляд ФП залежить від значень параметрів моделі, тому нижче розглянемо детальніше деякі характерні випадки.

У найбільш загальному випадку (рис. 3.5) ФД містить порожній, наполовину заповнені та цілком заповнені стани (що відрізняються наявністю і напрямком поляризації та заселеністю підграток). Оскільки модель двопідграткова, то, на відміну від аналогічної ФД для моделі БЕГ, порожня та цілком заповнені полярні фази розділені специфічними для даної системи наполовину заповненими фазами та неполярною заповненою фазою. Слід звернути увагу, що внаслідок згаданого раніше виключення станів 2, 4 і 8, симетричною до фази  $|\uparrow 0\rangle$  є фаза  $|0\downarrow\rangle$ . У зображеному випадку можливі як переходи між порожньою та наполовину заповненими фазами, так (при малих значеннях поля) і між порожньою та цілком



Рис. 3.5. Найбільш загальний вигляд фазової діаграми основного стану: існування проміжних фаз з половинним заповненням, можливість прямого фазового переходу між порожнім та цілком заповненим станами.

заповненою фазами. Оскільки при відсутності поля має місце саме останній ФП, даний випадок не відповідає ситуації у літійованому анатазі, де досягаються лише фази з половинним заповненням.

Співіснуванню бідної та багатої на літій фаз в літійованому анатазі відповідає ФД, зображена на рис. 3.6. У всьому діапазоні значень зовнішнього електричного поля h (зокрема, і при його відсутності) відбувається лише ФП (який в режимі n = const переходить у фазове розшарування) між порожньою та наполовину заповненою фазами.

Умовою існування зображеної ФД є нерівності  $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$ , що з врахуванням означень (3.40) і (3.38) при нехтуванні деформаційними ефектами ( $k_{\Delta} = 0$ ) еквівалентно нерівностям

$$W_{12}^{12} < W_{12}^{11} < 0. ag{3.41}$$

Тобто, даний тип ФД існує, якщо взаємодія між орієнтаційними станами у різних підгратках відштовхувальна, при чому між різнойменними станами (з різним індексом p, тобто  $|\uparrow 0\rangle$  і  $|0\uparrow\rangle$  чи  $|\downarrow 0\rangle$  і  $|0\downarrow\rangle$ ) сильніша, ніж між однойменними (з однаковим p, тобто  $|\uparrow 0\rangle$  і  $|0\downarrow\rangle$  чи  $|\downarrow 0\rangle$  і  $|0\uparrow\rangle$ ). Ці висновки якісно збігаються з результатами моделювання методом молекулярної динаміки [90].

Якщо враховувати деформаційні ефекти, то нерівності  $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$  дають



Рис. 3.6. Фазова діаграма основного стану з фазовим переходом між порожньою фазою та фазами з половинним заповненням (аналог переходу між бідною та багатою на літій фазами в літійованому анатазі).

умови

$$-k_{\Delta}(\tilde{\sigma}+\frac{1}{4}) < -W_{12}^{11} - k_{\Delta}(\tilde{\sigma}+\frac{3}{4}) < -W_{12}^{12} + k_{\Delta}(\tilde{\sigma}+\frac{1}{4}).$$
(3.42)

Таким чином, прикладання напруження  $\tilde{\sigma}$  сприяє зображеній на рис. 3.6 ФД, бо  $\mu_1$  і  $\mu_2$  зсуваються вліво ~  $\tilde{\sigma}$ , а  $\mu_3$  – вправо ~  $\tilde{\sigma}$ . Тобто, області існування фаз  $|\uparrow 0\rangle$  і  $|0\downarrow\rangle$  розширюються. Проте, при h = 0 різниця  $\mu_2 - \mu_1 = -W_{12}^{11} - \frac{1}{2}k_{\Delta}$  від напруження не залежить (як видно зі зображеної на рис. 3.7 (ліворуч) фазової



Рис. 3.7. Ефект прикладання напруження: фазова діаграма основного стану в координатах  $\mu$ - $\tilde{\sigma}$  при h = 0 (зліва) і сімейство фазових діаграм основного стану для різних величин напруження (справа). Решта модельних параметрів приймають такі значення:  $W_{++} = 1, W_{+-} = 1.5, W_{--} = 0.2, W_{-+} = 0.3, k_{\Delta} = 0.05.$ 



Рис. 3.8. Редукований варіант фазової діаграми основного стану: лише порожня та цілковито заповнені фази.

діаграми  $\mu$ - $\tilde{\sigma}$ ) і умовою існування фаз половинного заповнення є  $W_{12}^{11} < -\frac{1}{2}k_{\Delta}$ . Достатньо сильне напруження  $\tilde{\sigma}$  може "відкрити" ці фази навіть при порушенні умов (3.41). Ці міркування ілюструє зображене на рис. 3.7 (праворуч) сімейство фазових діаграм, розрахованих для різної величини напруження  $\tilde{\sigma}$  (тут і надалі всі модельні параметри вказано у безрозмірних одиницях, у яких  $W_{++} = 1$ ; як легко пересвідчитися для продемонстрованого випадку  $W_{11}^{11} = 0.75, W_{11}^{12} = 0.5,$  $W_{12}^{11} = -0.1, W_{12}^{12} = -0.15$ , тобто задовольняється умова (3.41)).

Коли умови (3.42) не виконуються, фази з половинним заповненням зникають (рис. 3.8). Якщо на додаток і  $h_1 \leq 0$ , то придушується і неполярна заповнена фаза, що дає певний аналог ФД основного стану для моделі БЕГ.

#### 3.3.3. Дослідження термодинамічних властивостей при T>0

Оскільки досліджувана модель об'єднує риси моделей БЕГ та Міцуї, то, як видно вже з аналізу основного стану, фазова діаграма має складний вигляд. При розгляді тривимірної фазової діаграми (рис. 3.9), однією з осей якої є температура, лінії фазових переходів перетворюються у поверхні та з'являються нові фази. Повний аналіз отриманої діаграми надто складний, тому ми обмежимося розглядом випадку, що відповідає фазовому розшаруванню в інтеркальованому анатазі (з існуванням проміжної наполовину заповненої фази).



Рис. 3.9. Тривимірна фазова діаграма у координатах  $\mu$ -h- $\Theta$ . Модельні параметри рівні:  $W_{++} = 1, W_{+-} = 1.5, W_{--} = 0.2, W_{-+} = 0.3, k_{\Delta} = 0.05, \tilde{\sigma} = 0.$ 



Рис. 3.10. Фазова діаграма  $\mu$ - $\Theta$  при відсутності електричного поля. Решта модельних параметрів приймають такі значення:  $W_{++} = 1, W_{+-} = 1.5,$  $W_{--} = 0.2, W_{-+} = 0.3, k_{\Delta} = 0.05, \tilde{\sigma} = 0$ . Назви фаз ("порожня", "напівзаповнена" і "заповнена") дещо умовні, оскільки відповідають основному стану. На лінії фазових переходів, що обмежує "напівзаповнену" фазу згори, розташовані дві трикритичні точки (TCP).

З цією метою проаналізуємо фазову діаграму системи за відсутності зовнішнього електричного поля h (рис. 3.10). При низьких температурах у повній відповідності з фазовою діаграмою основного стану на рис. 3.6 існують три фази: "порожня", "напівзаповнена" і "заповнена" (за рахунок температурного розмиття ці назви більш-менш відповідають дійсності лише при низьких температурах). При високих температурах у всьому діапазоні хімічного потенціалу існує лише "порожня" фаза, в якій усі ПП окрім  $n_+$  рівні нулю, а концентрація змінюється неперервним чином.

Найскладнішою є поведінка ПП в "напівзаповненій" фазі. Як показує "переріз" при значенні хімпотенціалу  $\mu = -0.38$  (рис. 3.11), зростання температури веде до придушення диполь-дипольного впорядкування (ПП  $\eta_+$  і  $\eta_-$ ) та повного його зникнення на лінії фазових переходів другого роду всередині "напівзаповненої" фази. Згори ця фаза обмежена лінією фазових переходів із зануленням  $n_-$ . Дві трикритичні точки відмежовують вершину цієї кривої, де рід фазових переходів змінюється з першого на другий. "Заповнена" фаза теж завершується лінією фазових переходів другого роду, при яких  $\eta_- \rightarrow 0$ .



Рис. 3.11. "Перерізи" фазової діаграми: температурний хід ПП в "напівзаповненій" фазі (зліва:  $\mu = -0.38$ ; в масштабі малюнку криві  $\eta_+$  і  $\eta_-$  практично накладаються) та залежності ПП від хімпотенціалу, які демонструють фазові переходи першого та другого родів (справа:  $\Theta = 0.136$ ). Значення інших модельних параметрів рівні:  $W_{++} = 1, W_{+-} = 1.5, W_{--} = 0.2,$  $W_{-+} = 0.3, k_{\Delta} = 0.05, \tilde{\sigma} = 0.$ 



Рис. 3.12. Набір фазових діаграм "хімічний потенціал  $\mu$  – напруженість  $\tilde{\sigma}$ " для різних значень температури при відсутності електричного поля. Решта модельних параметрів приймають такі значення:  $W_{++} = 1, W_{+-} = 1.5, W_{--} = 0.2, W_{-+} = 0.3, k_{\Delta} = 0.05.$ 

Поведінка ПП при зміні хімпотенціалу (рис. 3.11) наочно демонструє відмінності між фазами, розмежованими лініями фазових переходів першого роду (зокрема, характерна риса "напівзаповненої" фази:  $n_{-} \neq 0$ ). В певному температурному діапазоні у ній можна також натрапити на фазовий перехід між полярними та неполярними станами.

У широкому діапазоні температур вигляд фазової діаграми "хімічний потенціал  $\mu$  – напруженість  $\tilde{\sigma}$ " (рис. 3.12) слабо відрізняється від основного стану



Рис. 3.13. Діаграма фазового розшарування на "бідну"  $(n_+ = 0)$  та "багату"  $(n_+ = 0.5)$  фази в режимі  $n_+ = \text{const}$   $(W_{++} = 1, W_{+-} = 1.5, W_{--} = 0.2, W_{-+} = 0.3, k_{\Delta} = 0.05, \tilde{\sigma} = 0).$ 

(рис. 3.7). Однак з подальшим зростанням температури "напівзаповнена" фаза швидко придушується.

Оскільки в режимі фіксованого хімпотенціалу ( $\mu = \text{const}$ ) на фазовій діаграмі  $\mu$ - $\Theta$  (рис. 3.10) "порожня" та "напівзаповнена" фази розмежовані, в основному, лінією переходів першого роду, то у режимі фіксованої концентрації ( $n_+ = \text{const}$ ) система розшаровується на "бідну" та "багату" фази (рис. 3.13). Як видно, в широкій області низьких температур розшарування відбувається саме на концентрації  $n_+ = 0$  і  $n_+ = 0.5$ , що добре відповідає ситуації в інтеркальованому анатазі зі співіснуванням бідної та багатої на літій фази. Область фазового розшарування вироджується у лінію фазових переходів другого роду при температурі, що відповідає трикритичній точці на рис. 3.14. Ще одна коротка лінія фазових переходів пов'язана з придушенням полярних станів у "напівзаповненій" фазі.

Виникає запитання: чому в мікроскопічній моделі ми змушені мати справу з чотирма ПП, тоді як для розкладу Ландау цілком вистачає двох? По-перше, напівфеноменологічний опис є лише якісним і просто демонструє можливість фазового переходу першого роду з одночасними стрибками концентрації та ПП  $\eta$  (мінімальний набір, необхідний для опису фазового переходу в літійованому анатазі). Така картина відповідає прямому фазовому переходу між "порожньою" і "заповненою"



Рис. 3.14. Фазова діаграма  $\mu$ - $\Theta$  при h = 0 для випадку фазового переходу першого роду між "порожньою" та "заповненою" фазами (в обох  $n_{-} = 0$  і  $\eta_{+} = 0$ ;  $W_{++} = 1, W_{+-} = 0, W_{--} = 0, W_{-+} = 0.3, k_{\Delta} = 0.05, \tilde{\sigma} = 0$ ).



Рис. 3.15. Стрибки ПП  $n_+$  (зліва) та  $\eta_-$  (справа) при фазовому переході першого роду, що ілюструють попередню фазову діаграму. Термодинамічно стійкі розв'язки позначено суцільною кривою. Інші модельні параметри приймають такі значення:  $W_{++} = 1$ ,  $W_{+-} = 0$ ,  $W_{--} = 0$ ,  $W_{-+} = 0.3$ ,  $k_{\Delta} = 0.05$ ,  $\Theta = 0.13$ , h = 0,  $\tilde{\sigma} = 0$ .

фазами (див. фазову діаграму при відсутності зовнішнього електричного поля на рис. 3.10), коли інші ПП ( $n_{-}$  і  $\eta_{+}$ ) завжди рівні нулю. Залежність "активних" ПП  $n_{+}$  і  $\eta_{-}$  від хімічного потенціалу (рис. 3.15) цілком подібна до відповідних кривих для  $\rho$  і  $\eta$ , отриманих з розкладу Ландау (рис. 3.3 і 3.4). Однак, при розгляді "напівзаповненої" фази (що необхідно для коректного опису літійованого анатазу), матимемо справу з ненульовими ПП  $n_{-}$  і  $\eta_{+}$ , тобто слід вивчати повний набір з чотирьох ПП, як це і зроблено вище.

## 3.3.4. Пов'язані з літієм вклади у "сприйнятливості" інтеркальованої системи

Дещо загадкова назва підрозділу зумовлена тим, що у ньому описуватиметься вклад, пов'язаний з інтеркалянтом, у різноманітні характеристики системи, що мають зміст сприйнятливості: похідної від певного ПП по спряженому "ефективному полю". Для даної системи чіткий фізичний зміст мають три таких "сприйнятливості":

*χ<sub>h</sub>* = ∂η<sub>+</sub>/∂h – величина, пропорційна до статичної діелектричної сприйня-тливості системи;

- $\chi_{\tilde{\sigma}} = \partial \eta_{-} / \partial \tilde{\sigma}$  величина, пропорційна до пружного модуля системи (оскільки  $U = -\partial \tilde{\Omega} / \partial \sigma$ , то при  $\tilde{\sigma} = 0$  деформація пропорційна до ПП  $\eta_{-}$ );
- χ<sub>μ</sub> = ∂n<sub>+</sub>/∂μ величина, пропорційна до диференційної ємності системи (яку, звичайно, означують як ∂Q/∂V, де Q – електричний заряд, привнесений у систему, напруга на якій рівна V = μ/ – e; μ – хімпотенціал інтеркалянта, e – заряд електрона).

Різниця заселеностей підграток  $n_{-}$  в даному підході не має спряженого "ефективного поля".

Вираз для кожної з перелічених "сприйнятливостей" можна отримати, взявши похідну по спряженому "полю" від відповідного виразу системи (3.31). Оскільки, в загальному випадку, кожен з ПП зв'язаний з іншими в систему рівнянь, доведеться брати відповідні похідні також і від решти ПП. Отримана таким чином система лінійних рівнянь для похідних матиме такий загальний вигляд у матричному представленні:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b},\tag{3.43}$$

де **A** – матриця коефіцієнтів, залежних від ПП та параметрів моделі (зокрема, температури), вигляд якої не залежить від того, по якому з "полів" береться похідна; **x** – вектор-стовпчик величин, пропорційних до похідних; **b** – вектор-стовпчик коефіцієнтів, вигляд якого явно залежить від того, по якому з "полів" береться похідна. Детальний вигляд елементів матричного рівняння (3.43), а також аналіз граничного випадку  $n_{-} = \eta_{+} = 0$  можна знайти у Додатку Б.

Поведінку обернених "сприйнятливостей" для випадків, що відповідають зображеним на рис. 3.11 залежностям ПП, наведено на рис. 3.16. Як видно, обернені сприйнятливості  $\chi_h^{-1}$  і  $\chi_{\tilde{\sigma}}^{-1}$  зануляються у точці фазового переходу із пригніченням поляризації (у високотемпературній області "напівзаповненої" фази  $\eta_+ = \eta_- = 0$  і вирази (Б.6) для обох сприйнятливостей мають однакові знаменники), а обернена сприйнятливість  $\chi_{\mu}^{-1}$  лише зазнає стрибка. При переході між "порожньою" та "напівзаповненою" фазами для сприйнятливості  $\chi_{\mu}$  характерна пікоподібна поведінка, що свідчить про зростання диференційної ємності в цій області.



Рис. 3.16. Поведінка обернених "сприйнятливостей" для випадків, зображених на рис. 3.11: температурний хід в "напівзаповненій" фазі (вгорі:  $\mu = -0.38$ ) та залежності від хімпотенціалу в усіх фазах (внизу:  $\Theta = 0.136$ ). Значення інших модельних параметрів рівні:  $W_{++} = 1, W_{+-} = 1.5, W_{--} = 0.2, W_{-+} = 0.3, k_{\Delta} = 0.05, \tilde{\sigma} = 0.$ 

Слід зауважити, що розбіжність діелектричної сприйнятливості  $\chi_h$  у згаданій точці могла би зберігатися навіть за умови нульової повної поляризації (за рахунок взаємокомпенсації протилежноспрямованих поляризацій різних доменів), оскільки за відсутності зовнішнього електричного поля спонтанна поляризація придушуватиметься при зростанні температури незалежно від її орієнтації.

#### 3.4. Висновки

96

Таким чином, дане дослідження мотивоване двома властивостями інтеркальованого літієм анатазу: співіснування бідної та багатої фаз та дві можливі локалізації іонів літію в кисневих октаедрах вздовж осі *с*. Остання з них передбачає можливість (анти)полярного впорядкування, що виходить поза рамки звичайної моделі типу граткового газу, яка добре описує фазове розшарування. Отже, довелося використати модель типу БЕГ, яка враховує як вклади типу частинкачастинка, так і диполь-дипольні.

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

Запропонований мікроскопічний опис, що об'єднує вищезгадані властивості моделей БЕГ та Міцуї, дає напівкількісний опис співіснування фаз у літійованому анатазі. Аналіз фазових діаграм основного стану підтверджує можливість фазового переходу між "порожньою" та "напівзаповненою" фазами, який відповідає фазовому розшаруванню кристалу на "бідну" та "багату" на літій фази. Модель передбачає, що таке розшарування майже не змінюється у широкому температурному діапазоні. Мікроскопічний підхід легко відтворює результати розкладу Ландау як частинний випадок фазового переходу "порожня"—"заповнена" фази, що описується двома параметрами порядку. Однак, наявність "напівзаповненої" фази змушує використовувати повний набір параметрів порядку, дозволених симетрією кристалу.

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

На жаль, залишився ряд відкритих запитань. Так, модель передбачає, що зовнішнє напруження повинно зсувати точку фазового переходу між "порожньою" та "напівзаповненою" фазами до нижчих значень хімічного потенціалу. Експериментальна перевірка цього прогнозу наразі відсутня. Справжня середня заселеність у багатій на літій фазі становить 0.55–0.6 замість значення  $n_+ = 0.5$  у "напівзаповненій" фазі моделі. Таке відхилення в реальному кристалі можна пояснити полідоменною структурою цієї фази, яка може містити "домішки" "заповненої" фази LiTiO<sub>2</sub>, тоді як змодельовані фази – монодоменні за означенням. Аналогічно можна пояснити відсутність загальної поляризації у "напівзаповнених" фазах: при відсутності зовнішнього електричного поля ці фази з протилежними напрямками поляризації можуть співіснувати у різних доменах, забезпечуючи повну взаємну компенсацію. Подібний механізм взаємокомпенсації поляризації в Li-"ланцюжках" з протилежною орієнтацією інтеркалянта підтверджено моделюванням методом молекулярної динаміки [90].

### РОЗДІЛ 4

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

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

#### 4.1.1. 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. 4.1. Очевидно, що така перебудова ґратки змінює її період вздовж осі Z та, відповідно, створює різницю між енергіями перенесення між шарами та 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

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



Рис. 4.1. 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 у межах пакета, t' — енергія перенесення електронів між шарами.

$$+ t \sum_{ik} (a_{ik1}^{+}a_{ik2} + a_{ik2}^{+}a_{ik1} + a_{ik2}^{+}a_{ik3} + a_{ik3}^{+}a_{ik1}) + t' \sum_{ik} (a_{ik3}^{+}a_{i+1,k1} + a_{i+1,k1}^{+}a_{ik3}) + t_{\perp} \sum_{in} \sum_{kk'} a_{ikn}^{+}a_{ik'n}, \qquad (4.1)$$

де значення енергій  $\varepsilon$  і  $\varepsilon'$  на вузлі для внутрішніх і зовнішніх шарів пакету 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 у межах пакета і між пакетами, відповідно. Оператори знищення і народження електронів діють на базисі локалізованих станів Ваньє, що характеризуються набором індексів *i*, *k*, *n* (див. рис. 4.1; спіновий індекс явно не записуємо). Позиції атомів визначаються векторами

$$\mathbf{R}_{ikn} = \mathbf{R}_{ik} + \mathbf{r}_n, \qquad \mathbf{r}_n = (0, 0, (n-1)c), \qquad \mathbf{R}_{i+1,k} = \mathbf{R}_{ik} + (0, 0, d).$$
 (4.2)

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

$$a_{ikn} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \exp\left[-\mathrm{i}\mathbf{q}\mathbf{R}_{ikn}\right] \alpha_{\mathbf{q}n} \tag{4.3}$$

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

$$t \exp[-iq_z c] = t(\mathbf{q}), \quad t' \exp[-iq_z(2c-d)] = t'(\mathbf{q}), \quad 2t_\perp \gamma_q = t_\perp(\mathbf{q}), \quad (4.4)$$

де

$$\gamma_q = \cos(q_x a) + \cos(q_y a). \tag{4.5}$$

Гамільтоніан (4.1) набуває вигляду

$$\widehat{H} = \sum_{q} \sum_{nn'} H_{nn'}(\mathbf{q}) \alpha_{qn} \alpha_{qn'} \,. \tag{4.6}$$

У позначеннях (4.4) і (4.5) матриця  $H_{nn'}(\mathbf{q})$  компактно представляється у формі:

$$\widehat{H}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \varepsilon' + t_{\perp}(\mathbf{q}) & t(\mathbf{q}) & t'(\mathbf{q}) \\ t(-\mathbf{q}) & \varepsilon + t_{\perp}(\mathbf{q}) & t(\mathbf{q}) \\ t'(-\mathbf{q}) & t(-\mathbf{q}) & \varepsilon + t_{\perp}(\mathbf{q}) \end{pmatrix}.$$
(4.7)

Очевидно, що енергетичний спектр електронів описується власними значеннями матриці (4.7).

#### 4.1.2. Зонний електронний спектр

Записавши рівняння на власні значення через визначник матриці (4.7)

$$D \equiv \det \left\| \widehat{H}(\mathbf{q}) - \widehat{1} \cdot \lambda(\mathbf{q}) \right\|$$
  
=  $(\delta^2 - z^2)(\delta + z) + 2(\delta + z)t^2 - (\delta - z)t'^2 + 2t^2t'\cos(q_z d) = 0,$  (4.8)



 $q_x a$ 2

1

Рис. 4.2. Спектр електронних збуджень впоперек шарів та в площині шарів при відсутності (лівий стовпчик) та наявності (правий стовпчик) різниці вузлових енергій  $\delta$  для різних значень перенесення між пакетами t'. Всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_{\perp}$  (t = 0.3,  $\varepsilon(\mathbf{q}) = -\lambda(\mathbf{q})$ ).

q d

2 0

приходимо до кубічного рівняння (очевидно, розмірність матриці (4.7) і степінь рівняння визначається числом шарів у пакеті), де введено позначення

$$z(\mathbf{q}) = \lambda(\mathbf{q}) - \varepsilon_0 - t_{\perp}(\mathbf{q}). \qquad (4.9)$$

 $q_x a$ 

 $q_x a$ 2

1

2

Корені кубічного рівняння (4.8)  $z_{\alpha} = z_{\alpha}(q_z)$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) відповідають трьом гілкам енергетичного спектру

$$\lambda_{\alpha}(\mathbf{q}) = z_{\alpha}(q_z) + \varepsilon_0 + t_{\perp}(q_x, q_y) \tag{4.10}$$

і формують їх закони дисперсії у напрямку  $q_z$  зони Брілюена.

Наслідком стадійного впорядкування є, таким чином, розщеплення електронного спектру на підзони, кількість яких визначається кількістю шарів у

q a

2 0

пакеті. Залежність енергії  $\lambda_{\alpha}(\mathbf{q})$  від поперечних компонент хвильового вектора  $q_x, q_y \in$  однаковою для усіх підзон, тоді як від компоненти  $q_z$  кожна з гілок  $\lambda_{\alpha}$  залежить по-різному (рис. 4.2).

Отриманий вище спектр за загальною структурою нагадує закон дисперсії Фіваза [103, 104]

$$\lambda(\mathbf{q}) = E_0 + \frac{\hbar^2 q_{\perp}^2}{2m_{\perp}^*} + 2t \cos(q_z c), \qquad (4.11)$$

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

Формула (4.11) стосується звичайного шаруватого кристала з однаковою віддаллю між сусідніми шарами. У нашій моделі цьому відповідає граничний перехід  $t' \to t$ ,  $\varepsilon' \to \varepsilon$  і  $d \to 3c$ . Рівняння (4.8) у такому випадку приймає вигляд

$$z^3 - 3zt^2 - 2t^3 \cos 3q_z c = 0. \tag{4.12}$$

Його можна представити у формі

$$[z - 2t\cos q_z c][z - 2t\cos(q_z c + 2\pi/3)][z - 2t\cos(q_z c - 2\pi/3)] = 0.$$
(4.13)

Три корені цього рівняння

$$z_1 = 2t \cos q_z c, \qquad z_{2,3} = 2t \cos(q_z c \pm 2\pi/3)]$$
(4.14)

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

При переході від зони Брілюена  $\left[\frac{-\pi}{3c}, \frac{\pi}{3c}\right]$ , що відповідала періоду d = 3cвздовж напрямку Z, до втричі більшої зони  $\left[\frac{-\pi}{c}, \frac{\pi}{c}\right]$  для ґратки з періодом c згадані три гілки стають еквівалентними і переходять в одну гілку (див. рис. 4.3) зі законом дисперсії

$$z = 2t\cos(q_z c)$$

Це відповідає повній зонній енергії

$$\lambda(\mathbf{q}) = \varepsilon + t_{\perp}(q_x, q_y) + 2t\cos(q_z c) = \varepsilon + 2t_{\perp}[\cos(q_x a) + \cos(q_y a)] + 2t\cos(q_z c), \quad (4.15)$$



Рис. 4.3. Спектр електронних збуджень впоперек 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 спектру впоперек шарів (ліва верхня шкала, границя зони Брілюена в точці Z') при пакетному впорядкуванні відповідають три гілки 1 (ліва нижня шкала, границя зони Брілюена в точці Z). Всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_{\perp}$  ( $\varepsilon(\mathbf{q}) = -\lambda(\mathbf{q})$ ).

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

$$\lambda(\mathbf{q}) = \varepsilon - 4t_{\perp} + \frac{\hbar^2 q_{\perp}^2}{2m_{\perp}^*} + 2t\cos(q_z c), \qquad (4.16)$$

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 (4.16) відтворює закон дисперсії Фіваза.

Розщеплення спектру на зони, що виникає при пакетному впорядкуванні, пов'язане з відмінностями між параметрами перенесення t (між шарами) та t'(між пакетами), а також з тим фактом, що можуть відрізнятися між собою енергії електронів на атомах із зовнішнього та внутрішнього шару в пакеті ( $\varepsilon \neq \varepsilon'$ ). Величину розщеплення можна оцінити, розглянувши значення зонних енергій у точці  $\mathbf{q} = 0.3$  рівняння (4.14) випливає

$$z_1(\mathbf{q}=0) = -\delta - t', \qquad z_{2,3}(\mathbf{q}=0) = \frac{t'}{2} \pm \sqrt{\frac{t'^2}{4} - t'\delta + \delta^2 + 2t^2}.$$
 (4.17)

Графіки на рисунках 4.2 ілюструють хід кривих дисперсії  $\lambda_{\alpha}(\mathbf{q})$  вздовж напрямків  $q_x$  і  $q_z$  в межах першої зони Бріллюена.

Варто окремо зупинитись на випадку, коли віддаль між пакетами є такою, що пряме електронне перенесення між ними, яке описується параметром t', відсутнє. У цій границі рівняння (4.8) має розв'язки

$$z_1 = -\delta, \qquad z_{2,3} = \pm \sqrt{\delta^2 + 2t^2},$$
(4.18)

у яких немає дисперсійної залежності від  $q_z$ . Зонний рух електронів існує лише в площині шарів. Енергії двовимірних зон є наступними

$$\lambda_1(q_x, q_y) = \varepsilon_0 - \delta + 2t_{\perp}(\cos q_x a + \cos q_y a),$$
  
$$\lambda_{2,3}(q_x, q_y) = \varepsilon_0 \pm \sqrt{\delta^2 + 2t^2} + 2t_{\perp}(\cos q_x a + \cos q_y a).$$
(4.19)

Параметри  $z_{\alpha}$  визначають їх відносне паралельне зміщення.

#### 4.1.3. Густина електронних станів

Додатковою, а разом з тим і повнішою характеристикою електронної підсистеми є густини станів. Розрахована на один атом у шарі *n*, вона виражається через уявну частину двочасової температурної функції Гріна, побудованої на операторах знищення і народження електронів

$$\rho_n(\omega) = -2\Im\langle\langle a_{ikn} | a_{ikn}^+ \rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}.$$
(4.20)

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

$$\rho_n(\omega) = \frac{1}{N} \sum_q \left( -2\Im \langle \langle \alpha_{qn} | \alpha_{qn}^+ \rangle \rangle_{\omega + i\varepsilon} \right), \qquad (4.21)$$

де сума береться за всіма компонентами  $q_x, q_y, q_z$  в межах І-ї зони Брілюена.

Від функції (4.21), що визначає кількість електронних станів, яка припадає на одиничний інтервал частот, перейдемо до функції

$$\rho_n(\hbar\omega) = \frac{1}{\hbar}\rho_n(\omega) = \frac{1}{N}\sum_q \frac{1}{\hbar} \left(-2\Im\langle\langle\alpha_{qn}|\alpha_{qn}^+\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon}\right); \qquad (4.22)$$

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

$$[\alpha_{qn}, \hat{H}] = \sum_{n''} H_{nn''}(\mathbf{q}) \alpha_{qn''}, \qquad (4.23)$$

то, виходячи з рівняння

$$\hbar\omega\langle\langle\alpha_{qn}|\alpha_{qn'}^{+}\rangle\rangle_{\omega} = \frac{\hbar}{2\pi}\delta_{nn'} + \langle\langle[\alpha_{qn},\hat{H}]|\alpha_{qn'}^{+}\rangle\rangle_{\omega}, \qquad (4.24)$$

прийдемо до наступної системи лінійних рівнянь

$$\hbar\omega G_{nn'}(\mathbf{q},\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \delta_{nn'} + \sum_{n''} H_{nn''}(\mathbf{q}) G_{n''n'}(\mathbf{q},\omega), \qquad (4.25)$$

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.

Запишемо вирази, отримані для діагональних функцій Гріна

$$G_{11}(\mathbf{q},\omega) = G_{33}(\mathbf{q},\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\xi^2 - \delta^2 - t^2}{D},$$
  

$$G_{22}(\mathbf{q},\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{(\xi + \delta)^2 - (t')^2}{D}.$$
(4.26)

Тут D — визначник системи рівнянь (4.25):

$$D = (\xi^2 - \delta^2)(\xi + \delta) - 2t^2(\xi + \delta) - (t')^2(\xi - \delta) - 2t^2t'\cos(q_z d) = 0, \qquad (4.27)$$

причому  $\xi = \hbar \omega - t_{\perp} \gamma_q - \varepsilon_0$ . Визначник *D* можна представити у вигляді добутку

$$D = (\xi - z_1)(\xi - z_2)(\xi - z_3), \qquad (4.28)$$

де  $z_{\alpha}$  — корені рівняння  $D(\xi) = 0$ . Це рівняння ідентичне до кубічного рівняння (4.8), і, відповідно, їх корені між собою збігаються.

Як результат, після розкладу на прості дроби отримаємо:
• для зовнішніх шарів (n = 1, n = 3) у пакеті

$$G_{11}(\mathbf{q},\omega) = G_{33}(\mathbf{q},\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \left\{ \frac{z_1^2 - \delta^2 - t^2}{(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)} \cdot \frac{1}{\xi - z_1} + \frac{z_2^2 - \delta^2 - t^2}{(z_2 - z_1)(z_2 - z_3)} \cdot \frac{1}{\xi - z_2} + \frac{z_3^2 - \delta^2 - t^2}{(z_3 - z_1)(z_3 - z_2)} \cdot \frac{1}{\xi - z_3} \right\}.$$
 (4.29)

• для центрального шару (n=2)у пакеті

$$G_{22}(\mathbf{q},\omega) = \frac{\hbar}{2\pi} \left\{ \frac{(z_1+\delta)^2 - (t')^2}{(z_1-z_2)(z_1-z_3)} \cdot \frac{1}{\xi-z_1} + \frac{(z_2+\delta)^2 - (t')^2}{(z_2-z_1)(z_2-z_3)} \cdot \frac{1}{\xi-z_2} + \frac{(z_3+\delta)^2 - (t')^2}{(z_3-z_1)(z_3-z_2)} \cdot \frac{1}{\xi-z_3} \right\}.$$
 (4.30)

При аналітичному продовженні

$$\frac{1}{2\pi} \left[ -2\Im \frac{1}{\xi - z_{\alpha}} \Big|_{\hbar\omega \to \hbar\omega + i\varepsilon} \right] = \delta(\xi - z_{\alpha}).$$
(4.31)

Звідси випливає:

$$\rho_1(\hbar\omega) = \rho_3(\hbar\omega) = \frac{1}{N} \sum_q \sum_\alpha A_\alpha \delta(\xi - z_\alpha),$$
  
$$\rho_2(\hbar\omega) = \frac{1}{N} \sum_q \sum_\alpha B_\alpha \delta(\xi - z_\alpha);$$
 (4.32)

де запроваджено позначення

$$A_{\alpha} = \frac{z_{\alpha}^2 - \delta^2 - t^2}{(z_{\alpha} - z_{\beta})(z_{\alpha} - z_{\gamma})}, \qquad B_{\alpha} = \frac{(z_{\alpha} + \delta)^2 - (t')^2}{(z_{\alpha} - z_{\beta})(z_{\alpha} - z_{\gamma})}, \tag{4.33}$$

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

Використаємо тепер той факт, що залежність від  $q_z$  міститься лише в коренях  $z_{\alpha}(q_z)$ , в той час, як від  $q_x$  і  $q_y$  залежать тільки аргументи  $\delta$ -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 (4.32) у

108

формі

$$\rho_{1}(\hbar\omega) = \rho_{3}(\hbar\omega) = \frac{d}{2\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq_{z} \sum_{\alpha} A_{\alpha}(q_{z})$$

$$\times \left\{ \frac{a^{2}}{(2\pi)^{2}} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dq_{x} dq_{y} \delta[\hbar\omega - \varepsilon_{0} - t_{\perp}\gamma_{q} - z_{\alpha}(q_{z})] \right\},$$

$$\rho_{2}(\hbar\omega) = \frac{d}{2\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} dq_{z} \sum_{\alpha} B_{\alpha}(q_{z})$$

$$\times \left\{ \frac{a^{2}}{(2\pi)^{2}} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dq_{x} dq_{y} \delta[\hbar\omega - \varepsilon_{0} - t_{\perp}\gamma_{q} - z_{\alpha}(q_{z})] \right\}.$$
(4.34)

Запровадимо «двовимірну» густину електронних станів для плоскої ґратки (що відповідає одному шару)

$$\rho_{\perp}(u) = \frac{a^2}{(2\pi)^2} \iint_{-\pi/a}^{\pi/a} \mathrm{d}q_x \,\mathrm{d}q_y \,\delta(u - t_{\perp}\gamma_q).$$
(4.35)

У цьому випадку вираз у фігурних дужках у формулах (4.34) можна записати як

$$\{\dots\} = \rho_{\perp}[\hbar\omega - \varepsilon_0 - z_{\alpha}(q_z)].$$
(4.36)

Інтегрування за змінною  $q_z$  проведемо подібним чином, використовуючи співвідношення, яке має місце для довільної функції  $\Phi$ :

$$\frac{d}{2\pi} \int_{-\pi/d}^{\pi/d} \mathrm{d}q_z \Phi(\cos q_z d) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{1} \frac{\Phi(x) \mathrm{d}x}{\sqrt{1-x^2}} \equiv \int_{-1}^{1} \rho_{\parallel}(x) \Phi(x) \mathrm{d}x.$$
(4.37)

Його можна застосувати, оскільки залежність коренів  $z_{\alpha}$  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). В результаті прийдемо до наступних виразів

$$\rho_1(\hbar\omega) = \rho_3(\hbar\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{1} \frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{1-x^2}} \sum_{\alpha} A_{\alpha}(x) \rho_{\perp} [\hbar\omega - \varepsilon_0 - z_{\alpha}(x)],$$
$$\rho_2(\hbar\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{1} \frac{\mathrm{d}x}{\sqrt{1-x^2}} \sum_{\alpha} B_{\alpha}(x) \rho_{\perp} [\hbar\omega - \varepsilon_0 - z_{\alpha}(x)]. \tag{4.38}$$

Тут функції  $z_{\alpha}(x)$  ( $\alpha = 1, 2, 3$ ) отримано з розв'язків  $z_{\alpha}(q_z)$  рівняння (4.8) шляхом заміни  $\cos q_z d$  на x.

Інтеграли, що містяться у формулах (4.38), можна інтерпретувати як згортки густин станів одновимірної (перпендикулярної до шарів) та двовимірної (у площині шарів) ґраток з 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

$$\rho(\hbar\omega) = \sum_{n} \rho_n(\hbar\omega). \tag{4.39}$$

Зазначимо, що вирази (4.38) є достатньо універсальними і стосуються ґраток з довільною періодичною структурою шарів (це можуть бути квадратні, прямокутні, гексагональні і т. п. ґратки). Тип структури визначає конкретний вигляд «попе-



Рис. 4.4. Густини електронних станів  $\rho_1(\hbar\omega)$  для різних значень різниці вузлових енергій  $\delta$ . Суцільна крива відповідає густині станів  $\rho_1$ , 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).



Рис. 4.5. Повні густини електронних станів  $\rho(\hbar\omega)$  для різних значень різниці вузлових енергій  $\delta$ . Суцільна крива відповідає повній густині станів, а штриховані зображають вклади  $\rho_1$  (ідентичний до  $\rho_3$ ) і  $\rho_2$  від шарів пакету. Всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_{\perp}$  (t = 0.3, t' = 0.1).

речної» густини станів  $\rho_{\perp}$ , яка у загальному випадку виражається через еліптичні інтеграли першого роду (див. [187]). Кінцеві результати розрахунку функцій  $\rho_n(\hbar\omega)$  отримано шляхом обчислення інтегралів числовим методом і показано на рис. 4.4 і 4.5.

На рис. 4.4 зображено функцію густини станів  $\rho_1(\hbar\omega)$  (що описує внесок крайнього з трьох шарів у пакеті) в межах електронної зони. Виділено її складові, які походять від окремих гілок електронного спектру; 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 Хова. У границі  $t' \to 0$ , коли відсутнє електронне перенесення між пакета-



Рис. 4.6. Ступінчата поведінка густини електронних станів  $\rho(\hbar\omega)$  на краю зони. Суцільна крива відповідає повній густині станів, а штриховані зображають вклади  $\rho_1$  і  $\rho_2$  від шарів пакету. Всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_{\perp}$  ( $\delta = 0.1, t = 0.3, t' = 0.1$ ).

ми, згадані точки збігаються і виникає логарифмічна сингулярність, типова для двовимірних систем. При енергетичній відмінності між одновузловими станами з різних шарів функція  $\rho_1(\hbar\omega)$  стає асиметричною.

Рис. 4.5 ілюструє внески окремих шарів до повної густини станів  $\rho(\hbar\omega)$ , яка дається формулою (4.39); наведено графіки для різних значень одновузлової енергії  $\delta$  ( $\delta = \frac{1}{2}(\varepsilon - \varepsilon')$ ). На рис. 4.6 показано більш детальну структуру густини станів (4.38) і (4.39) поблизу краю електронної зони. Східчаста форма кривих  $\rho_1$  і  $\rho_2$  пов'язана, як видно з рис. 4.4, з накладанням внесків від окремих електронних гілок (мінізон), зміщених за енергією одна відносно одної внаслідок розщеплення спектру під дією електронного перестрибування між шарами у пакетах і відповідної гібридизації електронних станів.

## 4.1.4. Електронний внесок до теплоємності шаруватого кристалу із стадійним впорядкуванням

Опис термодинамічних властивостей електронної підсистеми шаруватого кристалу із стадійним впорядкуванням (коли існує модульована структура, створена об'єднанням шарів ковалентно зв'язаних атомів у пакети, віддаль між якими є значно більшою, ніж ван-дер-ваальсова щілина між шарами [93, 94]) можна здій-

$$\Omega = 2\Theta \sum_{k} \sum_{\alpha} \ln \left[ 1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_{\alpha}(\vec{k})}{\Theta}\right) \right].$$
(4.40)

Тут підсумовування виконується за хвильовим вектором  $\vec{k}$  в межах першої зони Бріллюена;  $\alpha$  – номер електронної зони,  $\Theta = k_{\rm B}T$ . Формула (4.40) записана у наближенні невзаємодіючих електронів.

Після переходу до інтегрування з густиною станів  $\rho(E)$ 

$$\Omega = 2\Theta \int \rho(E) \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E}{\Theta}\right)\right] dE.$$
(4.41)

Функція  $\rho(E)$  була розрахована в [109] для випадку модульованої структури з пакетами, що складаються з трьох шарів (див. п. 4.1.3). Для неї отримано представлення у вигляді суми інтегралів

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{1} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{z_1^2(x) - \delta^2 - t^2}{(z_1(x) - z_2(x))(z_1(x) - z_3(x))} \rho_{\perp} \left(E - \varepsilon_0 - z_1(x)\right) + \\ + \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{1} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{z_2^2(x) - \delta^2 - t^2}{(z_2(x) - z_1(x))(z_2(x) - z_3(x))} \rho_{\perp} \left(E - \varepsilon_0 - z_2(x)\right) + \\ + \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{1} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} \frac{z_3^2(x) - \delta^2 - t^2}{(z_3(x) - z_1(x))(z_3(x) - z_2(x))} \rho_{\perp} \left(E - \varepsilon_0 - z_3(x)\right).$$

$$(4.42)$$

Тут функції  $z_{\alpha}(x)$ , де  $\alpha = 1, 2, 3$ , отримуються з розв'язків  $z_{\alpha}(q_z)$  рівняння

$$(z^{2} - \delta^{2})(z + \delta) - 2t^{2}(z + \delta) - t^{2}(z - \delta) - 2t^{2}t'x = 0$$
(4.43)

(див. (4.27)).

112

Загальний вигляд функції  $\rho$ , розрахованої згідно з (4.42), подано на рис. 4.5. У випадку пакетів, що складається з трьох шарів, вона має триступінчату структуру на краях зони, дещо згладжену за рахунок міжпакетного електронного перенесення t'. У границі незалежних пакетів (коли  $t' \rightarrow 0$ ) стрибки густини станів стають вертикальними (див. рис. 4.7).

Формула (4.41) може бути застосована до розрахунку термодинамічних характеристик електронів, що знаходяться у зоні провідності. При виборі дна зони



Рис. 4.7. Густина електронних станів при нульовому перенесенні між пакетами. Всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_{\perp}$  (t = 0.3).

за нуль відліку енергії

$$\Omega = -2\Theta \int_{0}^{2W} \rho(E) \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E}{\Theta}\right)\right] dE.$$
(4.44)

У слабколегованому випадку (малі концентрації інтеркальованих домішок) хімічний потенціал розташовується в межах забороненої зони ( $\mu < 0$ ). При сильному легуванні він може зайти в зону (тоді  $\mu > 0$  і при низьких температурах електрони провідності поводять себе як вироджений електронний газ).

Виходячи з (4.44), маємо співвідношення

$$\bar{n} = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = 2\int_{0}^{2W} \frac{\rho(E)}{\mathrm{e}^{\frac{E-\mu}{\Theta}} + 1} dE, \qquad (4.45)$$

$$\sigma = -\frac{\partial\Omega}{\partial\Theta} = 2\int_{0}^{2W} \rho(E) \ln\left(1 + e^{\frac{\mu-E}{\Theta}}\right) dE - \frac{2}{\Theta}\int_{0}^{2W} \rho(E) \frac{E-\mu}{e^{\frac{\mu-E}{\Theta}} + 1} dE, \qquad (4.46)$$

де  $\bar{n}$  – електронна концентрація,  $\sigma$  – ентропія. За допомогою останньої розраховується електронний внесок у теплоємність кристалічної системи

$$c_V^{\rm e} = \Theta \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta}\right)_{\pi}.$$
(4.47)

Тут похідна повинна братися при фіксованій електронній концентрації. Для цього

з рівняння (4.45) потрібно виключити хімічний потенціал і підставити отриману залежність  $\mu(\bar{n})$  у вираз (4.46). Після цього знаходиться похідна за температурою.

Описана процедура застосовується нижче при конкретних розрахунках.

# Заповнення електронної зони при різних рівнях хімічного потенціалу (вироджений випадок)

При низьких температурах (в границ<br/>і $T \to 0)$ з формули (4.45) випливає, що

$$\bar{n} = \int_{0}^{\mu_F} \rho(E) dE, \qquad (4.48)$$

(заповнення нижче рівня Фермі). Числовий розрахунок (рис. 4.8) показує, що у випадку незалежних пакетів залежність  $\bar{n}(\mu_F)$  при малих чи великих рівнях заповнення (коли  $\mu$  поблизу країв зон) є лінійною. Існують точки зламу при значеннях  $\mu$ , що відповідають стрибкам густини станів при переході з однієї сходинки на іншу.

Майже лінійний характер функції  $\bar{n}(\mu_F)$  залишається і при наявності слабкого за інтенсивністю електронного перенесення між пакетами (див. рис. 4.9 і 4.10, де подано розраховані залежності  $\bar{n}(\mu_F)$  при t' = 0.1 та при різних значеннях  $\delta$ ).



Рис. 4.8. Густина станів  $\rho(E)$  та електронна концентрація  $\bar{n}(\mu)$  при нульовому перенесенні між пакетами (зліва) та збільшений вигляд області нижнього краю електронної зони (справа). Всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_{\perp}$  (t = 0.3,  $\Theta = 0$ ,  $\mu = \mu_{\rm F}$ ).



Рис. 4.9. Густина станів  $\rho(E)$  та електронна концентрація  $\bar{n}(\mu)$  при t' = 0.1 та різних значеннях  $\delta$  (t = 0.3,  $\Theta = 0$ ,  $\mu = \mu_{\rm F}$ ).

Повна енергія зонних електронів

$$U = 2 \int_{0}^{\mu_{F}} E \rho(E) dE$$
 (4.49)

у випадку лінійного зв'язку ( $\bar{n} = a_i \mu_F$ ) буде квадратичною функцією від  $\mu_F$ , а тим самим квадратичною функцією концентрації електронів ( $U = \bar{n}^2/a_i$ ). При проміжних заповненнях електронна концентрація найшвидше зростає при збільшенні  $\mu$  у випадку, коли хімічний потенціал проходить через область сингулярностей густини станів  $\rho(E)$  (рис. 4.8). В області відмінних від нуля температур хід залежності  $\bar{n}$  від  $\mu$  в межах зони згладжується. Більш важливим стає характер зміни  $\bar{n}$ з температурою при різних розташуваннях хімічного потенціалу. Цьому питанню присвячено наступний підпункт.





Рис. 4.10. Те саме, що на рис. 4.9 у збільшеному вигляді (область нижнього краю електронної зони).

## Електронна концентрація у випадку $\mu < 0$

Розглядається ситуація, що відповідає низькому рівню легування (малі концентрації інтеркальованих домішок). Розташування хімічного потенціалу визначається з рівняння балансу (див., наприклад, [188]), у якому концентрація електронів провідності у зоні прирівнюється до концентрації дірок на донорних рівнях, пов'язаних з домішками

$$\bar{n} \equiv \bar{n}_e = \frac{n_D}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon_D + \mu}{\Theta}} + 1} \tag{4.50}$$

(енергія  $\varepsilon_D$  характеризує глибину залягання донорного рівня нижче дна зони провідності;  $n_D$  – концентрація донорних домішок).

У випадку, коли  $\mu < 0$ , розподіл електронів за енергіями стає класичним;



Рис. 4.11. Густина електронних станів при нульовому перенесенні між пакетами на краю зони для модельної прямокутної густини станів.

тоді

$$\bar{n} = 2\mathrm{e}^{\beta\mu} \int_{0}^{2W} \mathrm{e}^{-\beta E} \rho(E) dE \qquad (4.51)$$

і з огляду на експоненційний множник  $e^{-\beta E}$  основний внесок в інтеграл вносять малі енергії (це область стрибків у лівій частині густини станів  $\rho(E)$ ). Для незалежних пакетів (при  $t' \approx 0$ ) можна апроксимувати функцію  $\rho(E)$  у цій області як на рис. 4.11. У випадку, що розглядається,

$$E_{1} = \sqrt{\delta^{2} + 2t^{2}} - \delta, \quad E_{2} = 2\sqrt{\delta^{2} + 2t^{2}}; \quad (4.52)$$

$$\rho_{1} = \frac{1}{16t_{\perp}}, \quad \rho_{2} = \frac{1}{32t_{\perp}} \left(1 - \frac{\delta}{\sqrt{\delta^{2} + 2t^{2}}}\right), \quad \rho_{3} = \frac{1}{32t_{\perp}} \left(1 + \frac{\delta}{\sqrt{\delta^{2} + 2t^{2}}}\right).$$

В результаті

$$\bar{n} = 2e^{\beta\mu} \left\{ \int_{0}^{E_{1}} e^{-\beta E} \rho_{1} dE + \int_{E_{1}}^{E_{2}} e^{-\beta E} \rho_{2} dE + \int_{E_{2}}^{\infty} e^{-\beta E} \rho_{3} dE \right\} =$$

$$= 2\Theta e^{\beta\mu} \left[ \rho_{1} + (\rho_{2} - \rho_{1})e^{-\beta E_{1}} + (\rho_{3} - \rho_{2})e^{-\beta E_{2}} \right] \equiv 2\Theta e^{\beta\mu} \cdot Q(\Theta).$$

$$(4.53)$$

Звідси випливає, з огляду на (4.50), рівняння

$$2\Theta e^{\beta\mu}Q = \frac{n_D}{e^{\beta\varepsilon_D}e^{\beta\mu} + 1}.$$
(4.54)

Вводячи позначення  $e^{\beta\mu} = x$ , можемо переписати його у вигляді

$$2Q\Theta x \left( e^{\beta \varepsilon_D} x + 1 \right) = n_D. \tag{4.55}$$

Дане рівняння визначає температурну і концентраційну (залежно від концентрації

домішок) залежність хімічного потенціалу електронів.

Нижче ми розглянемо окремі випадки.

**Низькі температури** ( $xe^{\beta \varepsilon_D} \gg 1$ , тобто  $\varepsilon_D \gg \Theta$ ) Рівняння (4.55) зводиться тут до наступного

$$2Q\Theta \mathrm{e}^{\beta \varepsilon_D} x^2 = n_D. \tag{4.56}$$

Звідси випливає

$$x = \left(\frac{n_D}{2\Theta Q} e^{-\beta\varepsilon_D}\right)^{1/2}; \quad \mu = \frac{\Theta}{2} \ln \frac{n_D}{2\Theta} + \frac{\Theta}{2} \ln \frac{e^{-\beta\varepsilon_D}}{Q}. \tag{4.57}$$

Переходячи до концентрації електронів  $\bar{n}$ , знаходимо

$$\bar{n}_e = 2\Theta Q x = \sqrt{2\Theta Q} \sqrt{n_D} e^{-\beta \varepsilon_D/2}.$$
(4.58)

При низьких температурах ( $\Theta \to 0$ ) функція  $Q(\Theta)$  прямує до константи; хімічний потенціал прямує до значення

$$\mu \approx -\frac{\varepsilon_D}{2} + \frac{\Theta}{2} \ln \frac{n_D}{2\Theta} - \frac{\Theta}{2} \ln \rho_1 \to -\frac{\varepsilon_D}{2}, \qquad (4.59)$$

що відповідає розташуванню на половині віддалі до донорного рівня.

Сама ж електронна концентрація пропорційна до  $\sqrt{n_D}$  та змінюється з температурою як  $\sqrt{\Theta} e^{-\varepsilon_D/2\Theta}$ .

**Проміжні температури** ( $xe^{\beta \varepsilon_D} \ll 1$ ;  $x \ll 1$ ,  $\varepsilon_D \leq \Theta$ ) У цьому випадку у рівнянні (4.55) знехтуємо доданком  $xe^{\beta \varepsilon_D}$ . Отримаємо

$$2\Theta Qx = n_D; \quad x = \frac{n_D}{2\Theta Q} = e^{\beta\mu} \tag{4.60}$$

і, тим самим,

$$\mu = \Theta \ln \frac{n_D}{2\Theta Q}.\tag{4.61}$$

Тепер

$$\bar{n}_e \equiv 2\Theta Q x = n_D,$$

і, як бачимо, всі домішки іонізовані. Електронна концентрація дорівнює концентрації донорів, якими є атоми інтеркалянта.

Умова виродження При зміні температури хімічний потенціал може наближатися до дна зони провідності і навіть заходити всередину зони. Умовою цього є нерівність µ ≥ 0.

Рівняння  $\mu = 0$ , тобто x = 1, визначає температуру, починаючи з якої електронний газ характеризується додатним значенням  $\mu$  і стає виродженим. Воно має вигляд

$$2\Theta Q = \frac{n_D}{\mathrm{e}^{\beta \varepsilon_D} + 1} \tag{4.62}$$

і встановлює межі області на площині ( $\varepsilon_D, \Theta$ ), для якої розгляд термодинаміки електронів провідності можна проводити на основі підходів, описаних у двох попередніх підпунктах.

## Електронна теплоємність у випадку $\mu < 0$

При від'ємних значеннях  $\mu$  (коли хімічний потенціал знаходиться у забороненій зоні) можна у формулах (4.44)–(4.46) перейти до класичної границі:

$$\Omega = -2\Theta \int_{0}^{2W} \rho(E) e^{\frac{\mu-E}{\Theta}} dE,$$
  

$$\bar{n} = 2 \int_{0}^{2W} \rho(E) e^{\frac{\mu-E}{\Theta}} dE,$$
  

$$\sigma = 2 \int_{0}^{\infty} \rho(E) e^{\frac{\mu-E}{\Theta}} \left[1 - \frac{\mu-E}{\Theta}\right] dE.$$
(4.63)

Перепишемо формулу для електронної частини ентропії наступним чином

$$\sigma = x(1 - \ln x)\bar{n}_e + x\Theta \frac{\partial \bar{n}_e}{\partial \Theta}.$$
(4.64)

Відповідно

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} = -\bar{n}_e \ln x \frac{\partial x}{\partial \Theta} + x(1 - \ln x) \frac{\partial \bar{n}_e}{\partial \Theta} + \frac{\partial x}{\partial \Theta} \Theta \frac{\partial \bar{n}_e}{\partial \Theta} + x \Theta \frac{\partial^2 \bar{n}_e}{\partial \Theta^2},$$

$$(4.65)$$

а теплоємність  $c_V^{\rm e} = \Theta \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta}$ .

Перейдемо до випадків, розглянених раніше:

1)  $\varepsilon_D \gg \Theta$ .

Використаємо для електронної концентрації формулу (4.58). Тоді матимемо

$$\frac{\partial \bar{n}_e}{\partial \Theta} = \sqrt{2n_D} e^{-\frac{\beta \varepsilon_D}{2}} \left[ \frac{\sqrt{Q}}{2\sqrt{\Theta}} + \frac{\varepsilon_D \sqrt{Q}}{2Q^{3/2}} + \frac{\sqrt{\Theta}}{2\sqrt{Q}} \cdot \frac{\partial Q}{\partial \Theta} \right].$$
(4.66)

При низьких температурах домінуючим є другий доданок у квадратних дужках:

$$\frac{\partial \bar{n}_e}{\partial \Theta} \approx \sqrt{2n_D} \sqrt{Q} \frac{\varepsilon_D}{2\Theta^{3/2}} e^{-\frac{\beta \varepsilon_D}{2}}.$$
(4.67)

Подібним чином визначаємо інші похідні і їх оцінюємо як

$$\frac{\partial^2 \bar{n}_e}{\partial \Theta^2} \approx \sqrt{2n_D} \sqrt{Q} \frac{\varepsilon_D^3}{4\Theta^{7/2}} e^{-\frac{\beta \varepsilon_D}{2}}, \\ \frac{\partial x}{\partial \Theta} \approx \sqrt{\frac{n_D}{2Q}} \frac{\varepsilon_D}{2\Theta^{5/2}} e^{-\frac{\beta \varepsilon_D}{2}}.$$
(4.68)

Як наслідок, отримуємо

$$\Theta \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} = c_V^{\rm e} = n_D {\rm e}^{-\beta \varepsilon_D} \left\{ \frac{5}{4} \frac{\varepsilon_D^2}{\Theta^2} + \frac{\varepsilon_D}{\Theta} \left[ 1 - \frac{1}{2} \ln \frac{n_D}{2\Theta Q} \right] \right\}.$$
(4.69)

При низьких температурах основний внесок походить від першого доданка в дужках і, як бачимо, деталі зонної структури біля дна зони провідності, які містяться у функції  $Q(\Theta)$ , стають менш суттєвими. Їх прояв є слабким. Основною є пропорційність

$$c_V^{\rm e} \sim n_D \frac{\varepsilon_D^2}{\Theta^2} {\rm e}^{-\varepsilon_D/\Theta}.$$
 (4.70)

До концентрації домішок, а також експоненційне спадання при  $T \to 0$ .

2) 
$$\varepsilon_D \leq \Theta$$

Це випадок повністю іонізованих інтеркальованих домішок. У нашій моделі ми отримали при цьому  $\bar{n}_e = n_D$ .

Очевидно, що в даному випадку  $\partial \bar{n}_e / \partial \Theta = 0$  і з формули (4.65) випливає, що

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} = -\bar{n}_e \ln x \frac{\partial x}{\partial \Theta} = -n_D \ln x \frac{\partial x}{\partial \Theta}.$$
(4.71)

Тут

$$x = \frac{n_D}{2\Theta Q}; \quad \frac{\partial x}{\partial \Theta} = -\frac{n_D}{2\Theta^2 Q}, \tag{4.72}$$

і, як наслідок,

$$c_V^{\rm e} \equiv \Theta \frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} = \frac{n_D^2}{2\Theta Q} \ln \frac{n_D}{2\Theta Q}.$$
(4.73)

Бачимо, що при температурах, для яких теплова енергія є порядку енергії іонізації донорних рівнів (або її перевищує), електронна теплоємність пропорційна до

120

квадрату концентрацій інтеркальованих станів і обернено спадає з температурою; існують також логарифмічні поправки.

# 4.1.5. Діелектрична сприйнятливість шаруватої кристалічної структури з модульованим пакетним впорядкуванням (електронний внесок)

Комплексна частотно залежна діелектрична проникність електронного газу визначається у загальному випадку за формулою

$$\varepsilon(\vec{q},\omega) = 1 - \varphi_q \Pi_q^0(\omega), \qquad (4.74)$$

(див., наприклад, [189]), де  $\phi_q = \frac{4\pi e^2}{q^2} - фур'є-образ кулонівської взаємодії між електронами, а$ 

$$\Pi_q^0(\omega) = \frac{2}{V} \sum_k \frac{\bar{n}_k - \bar{n}_{k+q}}{\hbar\omega - \varepsilon_{k+q}^0 + \varepsilon_k^0}$$
(4.75)

є поляризаційним оператором для системи невзаємодіючих електронів. Тут  $\varepsilon_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  – незбурена електронна енергія,  $\bar{n}_k = \left[\exp\beta(\varepsilon_k^0 - \mu) + 1\right]^{-1}$  – функція розподілу частинок за імпульсами.

При узагальненні виразу (4.75) на випадок кристалу із складною зонною структурою і врахуванні внесків від різних зон

$$\Pi_{q}^{0}(\omega) = \frac{2}{V} \sum_{k} \sum_{\alpha\beta} \frac{\bar{n}_{k\alpha} - \bar{n}_{k+q,\beta}}{\hbar\omega - \varepsilon_{k+q,\beta} + \varepsilon_{k,\alpha}} a_{\alpha\beta} \equiv \sum_{\alpha\beta} \Pi_{q,\alpha\beta}^{0}(\omega), \qquad (4.76)$$

де  $\varepsilon_{k,\alpha}$  – енергія електрона з квазіімпульсами  $\vec{k}$  у зоні  $\alpha$ ; коефіцієнти  $a_{\alpha\beta}$  – пов'язані з матричними елементами амплітуд блохівських функцій, що відносяться до зон  $\alpha$  і  $\beta$ . Діагональні доданки з  $\alpha = \beta$  описують внески від електронних переходів у зонах, а недіагональні ( $\alpha \neq \beta$ ) стосується міжзонних переходів. Звичайно, це переходи між зоною провідності й валентною зоною, коли уявна частина функції  $\Pi_q^0(\omega + i\varepsilon)$  описує міжзонне поглинання електромагнітних хвиль. Якщо ж сама зона провідності має складну структуру (а такий випадок реалізується при пакетному модульованому впорядкуванні), то міжзонні переходи можуть здійснюватись між підзонами, які відносяться до окремих пакетів, утворених ковалентно зв'язаними шарами.

Розглянемо діагональні внески до поляризаційного оператора

$$\Pi^{0}_{q,\alpha\alpha}(\omega) = \frac{2}{V} \sum_{k} \frac{\bar{n}_{k\alpha} - \bar{n}_{k+q,\alpha}}{\hbar\omega - \varepsilon_{k+q,\alpha} + \varepsilon_{k\alpha}}.$$
(4.77)

При низьких температурах у області малих частот і малих значень хвильового вектора  $\vec{q}$ 

$$\frac{\bar{n}_{k\alpha} - \bar{n}_{k+q,\alpha}}{\hbar\omega - \varepsilon_{k+q,\alpha} + \varepsilon_{k\alpha}} \to \delta(\varepsilon_k - \mu_F).$$
(4.78)

У цій границі

$$\Pi^{0}_{q \to 0,\alpha\alpha}(\omega \to 0) = \frac{2}{N} \sum_{k} \delta(\varepsilon_k - \mu_F) = \rho_\alpha(\mu_F)$$
(4.79)

де  $\rho_{\alpha}(\mu_{F})$  – густина станів для підзони  $\alpha$  на рівні Фермі (розрахована з врахуванням електронного спіна). Загальна густина станів складається з внесків окремих підзон ( $\rho(E) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(E)$ ). Їх кількість збігається з числом шарів у пакеті.

У випадку 3-шарового пакету, що нами був розглянутий, наявність трьох шарів у пакеті проявляється у триступінчатій структурі густини станів  $\rho(E)$  на краю зони. Залежно від положення рівня Фермі значення  $\rho_{\alpha}(\mu_F)$  міняється стрибкоподібно і це призводить до подібних різких змін поляризаційного оператора  $\Pi^0_{q\to 0}(\omega \to 0)$ , а разом з тим і діелектричного відгуку системи у області низьких частот:

$$\Pi^{0}_{q \to 0}(\omega \to 0) = \begin{cases} \rho_{1}, & 0 < \mu_{F} < E_{1}, \\ \rho_{1} + \rho_{2}, & E_{1} < \mu_{F} < E_{2}, \\ \rho_{1} + \rho_{2} + \rho_{3}, & E_{2} < \mu_{F}. \end{cases}$$
(4.80)

При достатньому рівні легування інтеркальованими домішками, коли хімічний потенціал електронів заходить у зону провідності, така поведінка поляризаційного оператора може проявлятися на залежності діелектричної проникності (чи сприйнятливості) від концентрації домішок у області низьких частот.

Частотний відгук, який дається формулою (4.77), описує в цілому внески плазмонних збуджень, які пов'язані з електронами підзони *α*. Міжзонні переходи  $(\alpha \rightleftharpoons \beta)$ , які описуються компонентами поляризаційного оператора  $\Pi^0_{q,\alpha\beta}(\omega)$ , мають інший характер частотної залежності. Існують резонанси на частотах

$$\hbar\omega = \varepsilon_{k+q,\beta} - \varepsilon_{k,\alpha},$$

що змінюються з хвильовим вектором  $\vec{k}$ . В результаті виникає розщеплений, однак достатньо розмитий, спектр дисперсії діелектричної проникності та відповідного імпедансного відгуку. Його аналіз можна здійснити, проводячи числові розрахунки з використанням отриманих раніше виразів для зонного спектру  $\varepsilon_{k,\alpha}(\alpha = 1, 2, 3)$ .

#### 4.1.6. Висновки

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

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

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

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

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. 4.6). Така форма густини станів біля країв дозволеної електронної зони є характерною для тонких квазідвовимірних структур. Її можна отримати вже в наближенні ефективної маси [190]. Звичайно, однак, розщеплення спектру на окремі рівні чи мінізони описують в рамках моделі квантових ям [100]. Краєва особливість (для простих шаруватих систем — у вигляді першого східця) отримується і для металевих шаруватих кристалів (див. розрахунки густини станів [191] для системи Re–OFeAs, де Re — рідкісноземельні іони). Це підтверджують результати, отримані як *ab initio* обчисленнями [192], так і за допомогою методу функціонала густини зі застосуванням узагальненої градієнтної апроксимації [193].

Оскільки число сходинок на густині станів відповідає числу шарів у пакеті, цю властивість можна було би використати для контролю структури кристалічної матриці при стадійному впорядкуванню. На практиці це може бути ускладнено розмиванням форми густини станів за рахунок суміші пакетів з різним числом шарів та іншими неоднорідностями досліджуваної системи.

У випадку напівпровідникових надґраток були спроби пов'язати зі згаданою східчастою структурою густини станів подібний хід вольт-амперних характеристик [194]. Для інтеркальованих кристалів зі стадійним впорядкуванням такого типу дослідження заслуговують на увагу.

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

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

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

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

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

# 4.2. Електронний спектр інтеркальованих пакетно-впорядкованих шаруватих структур. Модель типу періодичної моделі Андерсона

#### 4.2.1. Зміни електронного спектру та густини електронних станів

У попередній частині (див. підрозділ 4.1) проведено розрахунок зонного електронного спектру стадійно впорядкованого шаруватого кристалу зі структурою, що отримана після деінтеркаляції (коли розширені проміжки між сусідніми пакетами залишаються незаповненими). При обчисленнях використано підхід сильного зв'язку, який ґрунтується на схемі LCAO; у ролі базисних вибрано невироджені електронні орбіталі, локалізовані на атомах окремих шарів. Крім зонного спектру, ми розрахували густини електронних станів і проаналізували їх особливості при різних співвідношеннях між значеннями основних енергетичних параметрів моделі.

В даному підрозділі досліджено зміни електронного спектру та густини електронних станів у такій системі, спричинені впливом частинок, інтеркальованих у проміжки між пакетами.

## 4.2.2. Модельний гамільтоніан типу періодичної моделі Андерсона та рівняння руху

Використаємо модель, схожу з періодичною моделлю Андерсона [195], яка описує електронні збудження в шаруватій матриці, інтеркальованій частинками

(у загальному випадку, зі складним електронним спектром):

$$\widehat{H} = \sum_{k} \varepsilon_{k} a_{k}^{+} a_{k} + \sum_{i}^{*} \sum_{p} \lambda_{p} X_{i}^{pp} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i}^{*} \sum_{k} \left( V_{k} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kR_{i}} a_{k}^{+} \xi_{i} + V_{k}^{*} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kR_{i}} \xi_{i}^{+} a_{k} \right), \qquad (4.81)$$

де перший доданок описує зонний спектр вихідної шаруватої структури ( $\varepsilon_k$  — енергія електронних збуджень з хвильовим вектором **k**,  $\mu$  — хімічний потенціал,  $a_k$  і  $a_k^+$  — оператори знищення і народження електрона з відповідним хвильовим вектором), другий — структуру електронних рівнів інтеркальованих частинок ( $\lambda_p$  — енергія відповідного рівня, а  $X_i^{pp}$  — проекційний оператор у цей рівень для *i*-ї частинки; сума  $\sum_{i}^{*}$  стосується вузлів, зайнятих інтеркальованими частинками), а третій описує переходи електрона із зони на інтеркальовану частинку та навпаки (т. зв. гібридизацію зонних і локалізованих станів);

$$\xi_i = \sum_{qq'} A_{qq'} X_i^{qq'}, \qquad \xi_i^+ = \sum_{qq'} A_{qq'}^* X_i^{q'q} = \sum_{qq'} A_{q'q}^* X_i^{qq'}. \tag{4.82}$$

Тут використано розклад операторів знищення та народження електрона на інтеркальованій частинці  $\xi_i$  і  $\xi_i^+$  за операторами Хаббарда, що належать до фермі-типу ([196]; див. також [189]). Мають місце такі комутативні співвідношення

$$[X_{i}^{qq'}, X_{j}^{pp'}]_{+} = \delta_{ij} \left( X_{i}^{qp'} \delta_{q'p} + X_{i}^{pq'} \delta_{p'q} \right)$$
  
$$[X_{i}^{qq'}, X_{j}^{pp}] = \delta_{ij} X_{i}^{qq'} (\delta_{q'p} - \delta_{pq}), \qquad (4.83)$$

де  $[X_i^{qq'}, X_j^{pp'}]_+$  – антикомутатор.

Запишемо рівняння руху для оператора Хаббарда  $X_i^{qq'}$ . Згідно з (4.82), (4.83) воно матиме вигляд

$$\begin{split} [X_i^{qq'}, \hat{H}] &= (\lambda_{q'} - \lambda_q) X_i^{qq'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^* \sum_k V_k^* \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kR_j} [X_i^{qq'}, \xi_j^+]_+ a_k \\ &- \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^* \sum_k V_k \mathrm{e}^{\mathrm{i}kR_j} a_k^+ [X_i^{qq'}, \xi_j]_+ \\ &= (\lambda_{q'} - \lambda_q) X_i^{qq'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^* \sum_k V_k^* \mathrm{e}^{-\mathrm{i}kR_j} \left[ X_i^{qq'}, \sum_{pp'} A_{p'p}^* X_j^{pp'} \right]_+ a_k \end{split}$$

128

$$-\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{j}^{*}\sum_{k}V_{k}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kR_{j}}a_{k}^{+}\left[X_{i}^{qq'},\sum_{pp'}A_{pp'}X_{j}^{pp'}\right]_{+}.$$
(4.84)

Тут

$$[X_i^{qq'}, \xi_j]_+ = \delta_{ij} \left( \sum_{p'} A_{q'p'} X_i^{qp'} + \sum_p A_{pq} X_i^{pq'} \right), \qquad (4.85)$$

і, відповідно,

$$[X_i^{qq'}, \xi_j^+] = \delta_{ij} \left( \sum_{p'} A_{p'q'}^* X_i^{qp'} + \sum_p A_{qp}^* X_i^{pq'} \right)$$
(4.86)

Оскільки у стані  $|q\rangle$  число електронів  $N_q$  менше на одиницю ніж у стані  $|q'\rangle$  ( $N_q = N_{q'} - 1$ ), а матричний елемент  $A_{q'p'}$  відмінний від нуля, якщо  $N_{q'} = N_{p'} - 1$ , то оператор  $X_i^{pq'}$  у першому доданку в (4.85) описує перехід  $|q'\rangle \rightarrow |p\rangle$  із зменшенням числа електронів на два ( $N_q = N_{p'} - 2$ ). Подібний висновок стосується і другого доданка в (4.85). На відміну від цьго у формулі (4.86), як можна переконатися, операторам  $X_i^{qp'}$  і  $X_i^{pq'}$  відповідають переходи між станами з однаковим числом електронів ( $N_q = N_{q'} - 1 = N_{p'} + 1 - 1 = N_{p'}$ , і т.п.).

При розчепленні в рівнянні руху (4.84) в дусі наближення хаотичних фаз, замінюючи X-оператори на їх середні значення, отримаємо

$$[X_i^{qq'}, \xi_j^+]_+ \to 0$$

$$[X_i^{qq'}, \xi_j^+]_+ \to \delta_{ij} \left( \sum_{p'} A_{p'q'}^* \langle X_i^{qq} \rangle \delta_{qp'} + \sum_p A_{qp}^* \langle X_i^{pp} \rangle \delta_{pq'} \right)$$

$$= \delta_{ij} A_{qq'}^* \langle X_i^{qq} + X_i^{q'q'} \rangle.$$
(4.87)

Тут враховано, що після усереднення залишаються внески лише від діагональних операторів.

Таким чином, рівняння руху (4.84) запишеться як

$$[X_i^{qq'}, \hat{H}] = (\lambda_{q'} - \lambda_q) X_i^{qq'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k V_k^* \mathrm{e}^{-i\vec{k}\vec{R}_i} A_{qq'}^* \langle X^{qq} + X^{q'q'} \rangle a_k$$
(4.88)

Використаємо його у рівнянні для двочасової функції Гріна [197] у частотному представленні

$$\hbar\omega\langle\langle X_i^{qq'}|a_{k'}^+\rangle\rangle_{\omega} = (\lambda_{q'} - \lambda_q)\langle\langle X_i^{qq'}|a_{k'}^+\rangle\rangle_{\omega} + \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k V_k^* \mathrm{e}^{-i\vec{k}\vec{R}_i}A_{qq'}$$
$$\cdot\langle X^{qq} + X^{q'q'}\rangle\langle\langle a_k|a_{k'}^+\rangle\rangle_{\omega}.$$
(4.89)

Звідси випливає співвідношення

$$\langle\langle X_i^{qq'} | a_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k V_k^* \mathrm{e}^{-i\vec{k}\vec{R}_i} A_{qq'}^* \frac{\langle X^{qq} + X^{q'q'} \rangle}{\hbar\omega - \lambda_{q'} + \lambda_q} \langle\langle a_k | a_{k'}^+ \rangle\rangle_{\omega}$$
(4.90)

і, таким чином,

$$\langle\langle\xi_i|a_{k'}^+\rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k V_k^* \mathrm{e}^{-i\vec{k}\vec{R}_i}g_0(\omega)\langle\langle a_k|a_{k'}^+\rangle\rangle_{\omega},\tag{4.91}$$

де

$$g_0(\omega) = \sum_{qq'} A_{qq'} A^*_{qq'} \frac{\langle X^{qq} + X^{q'q'} \rangle}{\hbar \omega - \lambda_{q'} + \lambda_q}$$
(4.92)

– т.зв. локаторна функція, тобто функція Гріна електрона для домішкової частинки, яка описує спектр електронних переходів, заданих різницями енергій  $\lambda_{q'} - \lambda_q$ , які відбуваються при появі (зникненні) на домішці додаткового електрона (дірки).

Маючи змішану функцію Гріна (4.91), можна знайти зонну електронну функцію Гріна  $\langle \langle a_k | a_{k'}^+ \rangle \rangle_{\omega}$ . Виходячи з рівняння руху

$$[a_k, \hat{H}] = \varepsilon_k a_k + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i^* V_k \mathrm{e}^{i\vec{k}\vec{R}_i} \xi_i, \qquad (4.93)$$

можемо записати систему рівнянь

$$(\hbar\omega - \varepsilon_k) \langle \langle a_k | a_{k'}^+ \rangle \rangle_\omega = \frac{\hbar}{2\pi} \delta_{kk'} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i^* V_k \mathrm{e}^{ikR_i} \sum_{k_1} V_{k_1}^* \mathrm{e}^{-i\vec{k}_1\vec{R}_i} \\ \cdot g_0(\omega) \langle \langle a_{k_1} | a_{k'}^+ \rangle \rangle_\omega$$

$$(4.94)$$

Приймемо надалі з метою спрощення, що інтеркальовані частинки займають ті чи інші положення *i* у підгратці випадковим чином, перебуваючи у певній позиції з імовірністю *p*. Відповідно до цього перейдемо до підсумовування за всіма вузлами  $\left(\sum_{i}^{*} \rightarrow x \sum_{i}\right)$ , увівши ваговий множник *x*, який має зміст концентрації інтеркальованих частинок. Така апроксимація відповідає наближенню віртуального кристалу [198–201].

Оскільки

$$\frac{1}{N} \sum_{i}^{*} e^{i\vec{k}\vec{R}_{i}} e^{-i\vec{k}_{1}\vec{R}_{i}} \to \frac{x}{N} \sum_{i} e^{(\vec{k}-\vec{k}_{1})\vec{R}_{i}} = x\delta_{kk_{1}};$$
(4.95)

то з (4.93) випливає

$$\langle \langle a_k | a_{k'}^+ \rangle \rangle_\omega = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\delta_{kk'}}{\hbar\omega - \varepsilon_k - x |V_k|^2 g_0(\omega)}.$$
(4.96)

Полюси даної функції визначають енергетичний спектр електронів. З цією метою можна роз'язувати рівняння

$$\hbar\omega = \varepsilon_k + x|V_k|^2 g_0(\omega). \tag{4.97}$$

Більш повну інформацію, однак, дає густина енергетичних станів. Одновузлова густина електронних енергетичних станів визначається співвідношенням (див. [189])

$$\rho(\hbar\omega) = -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} \frac{1}{N} \sum_{k} \langle \langle a_k | a_k^+ \rangle \rangle_{\omega+i\varepsilon} \,. \tag{4.98}$$

Нижче ми проведемо розрахунок цієї функції, моделюючи певним чином локаторну функцію  $g_0(\omega)$ . Більш точна схема обчислень вимагала б знання енергетичного спектру домішкового атома, зокрема тих його рівнів, енергетичне розташування яких близьке до основної електронної зони у кристалі.

### 4.2.3. Густина станів для інтеркальованої системи

Якщо виділити дійсну й уявну частини функції (4.96), то у загальному випадку функція Гріна для електрона виглядатиме так:

$$\langle \langle a_k | a_k^+ \rangle \rangle_{\omega + i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) - i \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega) + i\varepsilon}.$$
(4.99)

де  $|\tilde{V}_k|^2 = x \cdot |V_k|^2$ і

$$g_0(\omega + i\varepsilon) = g'_0(\omega) + ig''_0(\omega)$$
(4.100)

є одновузловою функцією Гріна, аналітично продовженою у комплексну площину  $\omega$ , для інтеркальованої частинки.

Можна виділити дві різні ситуації:

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

$$\langle \langle a_k | a_k^+ \rangle \rangle_{\omega + i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) - i \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)}$$
$$= \frac{1}{2\pi} \frac{\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) + i \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)}{\left[\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega)\right]^2 + \left[\frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)\right]^2}.$$
(4.101)

Відповідна уявна частина функції Гріна матиме вигляд

$$\operatorname{Im} \langle \langle a_k | a_k^+ \rangle \rangle_{\omega + i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \frac{\mathrm{i} \frac{|V_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)}{\left[\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega)\right]^2 + \left[\frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0''(\omega)\right]^2}.$$
 (4.102)

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

$$\langle \langle a_k | a_k^+ \rangle \rangle_{\omega + i\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) + i\varepsilon},$$
  
Im  $\langle \langle a_k | a_k^+ \rangle \rangle_{\omega + i\varepsilon} = -\frac{1}{2} \delta \left[ \omega - \frac{\varepsilon_k}{\hbar} - \frac{|\tilde{V}_k|^2}{\hbar} g_0'(\omega) \right].$  (4.103)

Вибір вигляду модельної функції Гріна g<sub>0</sub>(ω) є складною задачею і залежить від структури та природи інтеркальованих частинок. На початок обмежимося двома найпростішими випадками.

#### Домішка з одним електронним рівнем

В однорівневому наближенні виділяємо з (4.92) лише один доданок

$$g_0(\omega) = \frac{b}{\hbar\omega - \lambda_0},\tag{4.104}$$

оскільки у цій ситуації при неврахуванні спіна є тільки два стани на домішці (з електронним заповненням  $n_i = 0$  та  $n_i = 1$ ), між якими існує один перехід з енергією  $\lambda_0$ . Таке наближення дозволяє виявити основні зміни характеристик системи під дією інтеркаляції з можливістю отримати необхідні формули аналітично, що значно полегшує дослідження впливу різних чинників на властивості системи.

Отримана в цьому випадку функція Гріна матиме вигляд

$$\langle \langle a_k | a_k^+ \rangle \rangle = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{1}{\hbar \omega - \varepsilon_k - |\tilde{V}_k|^2 \frac{b}{\hbar \omega - \lambda_0}}$$
$$= \frac{1}{2\pi} \frac{\omega - \lambda_0 / \hbar}{(\omega - \varepsilon_k / \hbar)(\omega - \lambda_0 / \hbar) - \tilde{b}},$$
(4.105)

звідки можна знайти електронний спектр з двома гілками

$$\omega_{1,2} = \frac{\varepsilon_k + \lambda_0}{2\hbar} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_k - \lambda_0}{2\hbar}\right)^2 + \tilde{b}}, \quad \tilde{b} = \frac{|\tilde{V}_k|^2 b}{\hbar^2}.$$
(4.106)

Функцію Гріна теж зручно представити, явно виділивши внески кожної гілки

$$\langle \langle a_k | a_k^+ \rangle \rangle = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{\omega_1 - \varepsilon_k / \hbar}{\omega_1 - \omega_2} \cdot \frac{1}{\omega - \omega_1} + \frac{\omega_2 - \varepsilon_k / \hbar}{\omega_2 - \omega_1} \cdot \frac{1}{\omega - \omega_2} \right)$$
$$= \frac{1}{2\pi} \left( \frac{A_1}{\omega - \omega_1} + \frac{A_2}{\omega - \omega_2} \right), \qquad (4.107)$$

де

$$A_{1,2} = \frac{1}{2} \pm \frac{\varepsilon_k - \lambda_0}{4\hbar \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_k - \lambda_0}{2\hbar}\right)^2 + \tilde{b}}}.$$
(4.108)

Такий вигляд функції Гріна дає змогу легко розрахувати густину електронних станів  $\rho(\hbar\omega) = \frac{1}{\hbar}\rho(\omega);$ 

$$\rho(\omega) = -\frac{2}{N} \sum_{k} \operatorname{Im} \langle \langle a_{k} | a_{k}^{+} \rangle \rangle_{\omega + i\varepsilon}$$
  
=  $\frac{1}{N} \sum_{k} \left[ A_{1}(k) \delta(\omega - \omega_{1k}) + A_{2}(k) \delta(\omega - \omega_{2k}) \right].$  (4.109)

Як і раніше (див. пункт 4.1.3) замінимо підсумовування за хвильовим вектором у зоні Бріллюена на інтегрування

$$\frac{1}{N}\sum_{k}A_{\alpha}(k)\delta(\omega-\omega_{\alpha k}) = \int \mathrm{d}x\,\rho_{0}(y)A_{\alpha}(y)\delta(\omega-\omega_{\alpha}(y)),\tag{4.110}$$

де  $\alpha = 1, 2; \rho_0(x)$  — незбурена густина зонних станів (густина станів вихідної неінтеркальованої системи із зонними енергіями  $\varepsilon_k$ ):  $\rho_0 = \frac{1}{N} \sum_k \delta(y - \varepsilon_k)$   $A_{1,2}(y) = \frac{1}{2} \pm \frac{y - \lambda_0}{2\sqrt{(y - \lambda_0)^2 + 4\hbar^2\tilde{b}}},$   $\omega_{1,2}(y) = \frac{y + \lambda_0}{2\hbar} \pm \frac{1}{2\hbar}\sqrt{(y - \lambda_0)^2 + 4\hbar^2\tilde{b}}.$ 

Дельта-функцію в (4.110) можна спростити стандартним чином

$$\delta(f(y)) = \sum_{i} |f'(y_i)|^{-1} \delta(y - y_i), \qquad (4.112)$$

де  $y_i$  — корені рівняння f(y) = 0. У нашому випадку

$$f'(y_{1,2}) = -\frac{1}{2\hbar} \left( 1 \pm \frac{y_0 - \lambda_0}{2\sqrt{(y_0 - \lambda_0)^2 + 4\hbar^2\tilde{b}}} \right),$$
(4.113)

причому

$$y_0 = \frac{\hbar\omega^2 - \lambda_0 \hbar\omega - \hbar^2 \tilde{b}}{\hbar\omega - \lambda_0}.$$
(4.114)

Таким чином, вираз (4.109) для густини електронних станів інтеркальованої системи можна записати у вигляді

$$\rho(\omega) = \rho_0(y_0) \sum_{\alpha=1}^2 |f'_{\alpha}(y_0)|^{-1} A_{\alpha}(y_0), \qquad y_0 \equiv y_0(\omega).$$
(4.115)

Аналітичну форму для «незбуреної» густини станів  $\rho_0(x)$  беремо з роботи [109] (див. підрозділ 4.1.3); це густина станів для шаруватої системи з пакетним впорядкуванням (по три шари в пакеті).

Результати розрахунків спектру  $\varepsilon_{\alpha}(\vec{k}) = \hbar \omega_{\alpha_k}$  та густини енергетичних станів  $\rho(\hbar\omega) = \frac{1}{\hbar}\rho(\omega)$  наведено на рис. 4.12 (для спрощення  $|\tilde{V}_k|^2$  замінено на константу, незалежну від  $\vec{k}$ ).

Очевидним наслідком інтеркаляції є поява додаткової домішкової гілки (точніше, трьох гілок для системи з трьома шарами в пакеті), як зображено на рис. 4.12. Залежно від розташування відносно основної зони, домішкова зона може як вироджуватися в домішковий рівень (при значній віддаленості від основної),

(4.111)



Рис. 4.12. Електронний спектр інтеркальованої системи. Проілюстровано вплив розташування ( $\lambda_0$ ) та ефективної статистичної ваги ( $w = x |V_k|^2 b$ ) домішкової зони на загальний вигляд спектру. Всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_{\perp}$  ( $t = 0.3, t' = 0.1, \delta = 0.1$ ). Тут  $t_{\perp}, t$  і t' — параметри електронного перенесення у шарі, між шарами та між пакетами у кристалі, відповідно;  $\delta = \varepsilon' - \varepsilon$  — різниця між одновузловими електронними енергіями у внутрішньому та зовнішньому шарі пакета (див. підрозділ 4.1.3)

так і розширюватися й практично гібридизуватися з основною (при зближенні). У даному наближенні щілина між зонами існує завжди.

Ще краще ілюструють перебудову системи під дією інтеркаляції зміни густини електронних енергетичних станів (рис. 4.13, 4.14). Якщо енергія домішкових рівнів достатньо далека від енергії основної зони, домішкова зона є вузькою (до-



Рис. 4.13. Перебудова густини електронних енергетичних станів під впливом інтеркальованих частинок. Показано вплив розташування ( $\lambda_0$ ) домішкового рівня при різних концентраціях (x) інтеркалянта. Тут, і на рис. 4.14–4.18,  $\delta = 0.1$ ;  $|V_k|^2 b = 0.2$ ; всі модельні параметри з розмірністю енергії нормовані на  $t_{\perp}$ .



Рис. 4.14. Те саме, що на рис. 4.13, у збільшеному вигляді (наведено графіки для густини станів в околі домішкового рівня)

мішковий рівень біля дна основної зони). На її ширину впливає також параметр *w*, пов'язаний з характеристиками інтеркальованих частинок та пропорційний до їх концентрації (при збільшенні *x* висота домішкового піка пропорційно зростає). Зближення енергії домішкової зони з основною підсилює їх гібридизацію, однак щілина між зонами залишається (що може бути особливістю обраного наближення). Слід звернути увагу, що перебудовується лише край основної зони, що звернений до домішкової. Решта зони залишається за своєю структурою практично незмінною.

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

Локаторна функція  $g_0$  береться у вигляді

$$g_0(\omega) = \frac{b}{\hbar\omega - \lambda_0 + i\Gamma} \equiv \frac{b/\hbar}{\omega - \lambda_0/\hbar + i\gamma}.$$
(4.116)

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

$$g_0'(\omega) = \frac{b}{\hbar} \frac{1}{\omega - \lambda_0/\hbar}; \quad g_0''(\omega) = -\frac{b}{\hbar} \frac{\gamma}{(\omega - \lambda_0/\hbar)^2 + \gamma^2}; \tag{4.117}$$

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).

Для уявної частини повної електронної функції Гріна маємо тепер вираз

$$\operatorname{Im}\langle\langle a_{k}|a_{k}^{+}\rangle\rangle_{\omega+i\varepsilon} = -\frac{1}{2\pi}\tilde{b}\frac{\gamma}{(\omega-\frac{\lambda_{0}}{\hbar})^{2}+\gamma^{2}}$$
$$\cdot\left[\left(\omega-\frac{\varepsilon_{k}}{\hbar}-\frac{\tilde{b}}{\omega-\frac{\lambda_{0}}{\hbar}}\right)+\left(\tilde{b}\frac{\gamma}{(\omega-\frac{\lambda_{0}}{\hbar})^{2}+\gamma^{2}}\right)^{2}\right]^{-1}.$$
(4.118)

Відповідно, повна густина електронних станів (4.98) після переходу до інтегрування з «незбуреною» густиною  $\rho_0$  запишеться у вигляді

$$\rho(\hbar\omega) = \frac{1}{\hbar}\rho(\omega) = \frac{2}{\pi} \int dy \rho_0(y) \frac{b_1 \Gamma}{(\hbar\omega - \lambda_0)^2 + \Gamma^2} \\ \cdot \left[ \left( \hbar\omega - y - \frac{b_1}{\hbar\omega - \lambda_0} \right)^2 + \left( \frac{b_1 \Gamma}{(\hbar\omega - \lambda_0)^2 + \Gamma^2} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (4.119)$$

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

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. 4.15 та 4.16. Легко бачити, що у моделі з розширеним рівнем домішкова зона також стає ширшою, її краї згладжуються і при наростанні параметра Г щілина у спектрі зникає. Цей ефект має місце як при початковому розміщенні домішкового рівня  $\lambda_0$  нижче основної зони ( $\lambda = -4.0$ , 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. 4.15).

Зміни у формі функції  $\rho(\hbar\omega)$  при різному ступені інтеркаляції x проілюстровано для моделі з розширеним рівнем  $\lambda_0$  на рис. 4.16. 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).

### 4.2.4. Електронні внески у квантову ємність

Проведений у попередніх підрозділах розрахунок густини електронних станів для інтеркальованого кристалу дає можливість обчислити внески як електронів провідності, так і електронів на домішкових зонах чи рівнях у т. зв. квантову ємність системи. Остання визначається як похідна від повного заряду, пов'язаного



Рис. 4.15. Густина електронних енергетичних станів інтеркальованої системи при різному ступені розширення ( $\Gamma$ ) домішкового рівня та різному його розташуванні ( $\lambda_0$ ); у всіх випадках x = 1.



Рис. 4.16. Густина електронних енергетичних станів інтеркальованої системи при різних концентраціях (x) інтеркалянта та різному розташуванні ( $\lambda_0$ ) домішкового рівня (випадок розширеного рівня,  $\Gamma = 0.1$ ).

із згаданими електронами, за потенціалом прикладеного електричного поля.

$$C = \frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\partial e N_{el}}{\partial V} \equiv \frac{\partial}{\partial V} e \sum_{k} \langle a_k^+ a_k \rangle$$
(4.120)

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

$$c = \frac{\mathrm{e}^2}{N} \frac{\partial N_{el}}{\partial \mu} = \frac{\mathrm{e}^2}{N} \sum_k \frac{\partial \langle a_k^+ a_k \rangle}{\partial \mu},\tag{4.121}$$

де c=C/N-питома ємність (віднесена до однієї комірки кристалічної гратки).

Використаємо співвідношення, відоме з теорії двочасових температурних функцій Гріна (див. [197]), яке пов'язує кореляційну функцію з уявною частино функції Гріна. Для Фермі-статистики

$$\langle a_k^+ a_k \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{-2 \mathrm{Im} \langle \langle a_k | a_k^+ \rangle \rangle_{\omega + i\varepsilon}}{\mathrm{e}^{\beta \hbar \omega} + 1} \mathrm{d}\omega$$
(4.122)

і, використавши формулу (4.98), матимемо

$$\frac{1}{N}\sum_{k} \langle a_{k}^{+}a_{k} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho(\omega)d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} + 1} \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\rho(\hbar\omega)d(\hbar\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} + 1}.$$
(4.123)

Тут при усередненні за великим канонічним розподілом необхідно замінити

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

Після підстановки (4.123) у формулу (4.121) отримуємо для питомої ємності наступний вираз

$$c = e^{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\hbar\omega) \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega-\mu)} + 1} \right) d(\hbar\omega)$$
$$= e^{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\hbar\omega) \frac{\beta e^{\beta(\hbar\omega-\mu)}}{(e^{\beta(\hbar\omega-\mu)} + 1)^{2}} d(\hbar\omega).$$
(4.124)

При прямуванні температури до абсолютного нуля похідна від розподілу Фермі прямує до δ-функції

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\hbar\omega-\mu)}+1} \right) \to \delta(\hbar\omega-\mu_F). \tag{4.125}$$

142

У цій границі  $\mu \to \mu_F$  і

$$c = e^2 \rho(\mu_F), \qquad (4.126)$$

де  $\mu_F$  — рівень Фермі для електронів.



Рис. 4.17. 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 (неінтеркальована система (x = 0); x = 1,  $\lambda_0 = -4.0, \Gamma = 0; x = 1, \lambda_0 = -4.0, \Gamma = 0.1$ ) при температурах  $\Theta = 0.02$  і  $\Theta = 0.1$  ( $\Theta = k_{\rm B}T$ ).


Рис. 4.18. Електронний внесок у квантову ємність шаруватого кристалу з стадійним впорядкуванням при різних концентраціях (x) інтеркалянта. Показано залежність  $c/e^2$  від  $\mu$  при  $\lambda_0 = -4.0$  і  $\lambda_0 = -2.0$ ;  $\Gamma = 0.1$ ,  $\Theta = 0.05$ .

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

На рис. 4.17 представлено графіки залежності  $c(\mu)$ , розраховані за формулою (4.124) 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  $\Theta = 0.1$  ( $\Theta = kT$ ). Наявність домішкової зони біля нижнього краю основної суттєвим чином 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 у три рази (а у максимумі домішкового піка й значно більше), а сама її залежність від  $\mu$  стає сильно немонотонною (мінімум, що при цьому з'являється, відповідає псевдощілині 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  $\lambda_0$  (з розмиттям  $\Gamma = 0.1$ ) подано на рис. 4.18. Графіки демонструють наростання аномалій і немонотонностей у поведінці квантової ємності як функції  $\mu$  у тих областях значень хімічного потенціалу електронів, які відповідають положенню вихідного електронного рівня домішкової частинки.

### 4.2.5. 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 [202],  $t_{\perp}$  може складати 0.8...1.5 eB. Значенню  $|V_k|^2b = 0.2$  у безрозмірних одиницях відповідає оцінка  $|V_k| \sim 0.4...0.55$  eB (при  $b \sim 1$ ), що лежить у межах можливих значень інтеграла перекриття, який визначає гібридизацію електронних станів на домішці із зонними станами. Якщо  $t_{\perp} = 1.0$  eB, то безрозмірній температурі  $\Theta = 0.02$  відповідає абсолютне значення T = 232 K.

Виходячи з наведеного, 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 вище межах, матимемо  $\rho = 0.07 \dots 0.125 \ (eB)^{-1}$ . Відповідно, отримуємо  $e^2\rho = (1.12 \dots 2.0) \cdot 10^{-20} \Phi$ , 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  $v_c = 6.25 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$  (що відповідає комірці  $5 \times 5 \times 25 \text{ Å}$ , яка може розглядатися як ефективна для пакетно впорядкованої гратки з трьома шарами у пакеті), то ємність, що припадає на 1 см<sup>3</sup> кристалу, складатиме  $(1.8 \dots 3.2) \Phi$ . Очевидно, що дана оцінка стосується лише електронного внеску. Повна квантова ємність матиме ще внесок від інтеркальованих іонів, які несуть електричний заряд [9]. Заповнення ними позицій у кристалі та пов'язаний з цим перерозподіл заряду визначають другу, не менш важливу, складову ємності.

#### 4.2.6. Висновки

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 грунтуються розрахунки, є спрощеним варіантом періодичної моделі Андерсона. Електронні кореляції, що формують структуру домішкового енергетичного спектру, враховані шляхом постулювання форми локальної (локаторної) функції Гріна. Використано два наближення: однорівневу модель та модель з розширеним рівнем, яка враховує ефекти загасання. Основна перебудова електрично енергетичного спектру та відповідної густини станів зводиться до появи домішкової зони біля дна основної. При достатній віддаленості від основної, домішкова зона вироджуєтся 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.

## РОЗДІЛ 5

# БОЗЕ-КОНДЕНСАЦІЯ У ДВОСТАНОВІЙ МОДЕЛІ БОЗЕ–ХАББАРДА (ГРАНИЦЯ ЖОРСТКИХ БОЗОНІВ)

### 5.1. Термодинаміка моделі в границі жорстких бозонів

Гамільтоніан квантового ґраткового бозе-газу в моделі Бозе–Хаббарда враховує тунельні перескоки частинок між найближчими позиціями в ґратці та взаємне відштовхування частинок, які знаходяться в одній потенціальній ямі, [10]:

$$\hat{H} = \sum_{ij} t_{ij} b_i^+ b_j + \frac{U}{2} \sum_i n_i (n_i - 1) - \mu \sum_i n_i \,. \tag{5.1}$$

Тут  $t_{ij}$  – параметр перескоку, U – енергія парного хаббардівської одновузлової взаємодії (U > 0),  $\mu$  – хімічний потенціал,  $b_i^+, b_j$  – бозе-оператори народження та знищення частинок на *i*-му вузлі в основному стані. При врахуванні, крім основного, першого збудженого стану і у випадку, коли беруться до уваги лише перескоки між збудженими станами в найближчих позиціях, гамільтоніан (5.1) узагальнюється у вигляді

$$\hat{H} = (\varepsilon - \mu) \sum_{i} b_{i}^{+} b_{i} + (\varepsilon' - \mu) \sum_{i} c_{i}^{+} c_{i} + \frac{U_{b}}{2} \sum_{i} n_{i}^{b} (n_{i}^{b} - 1) + \frac{U_{c}}{2} \sum_{i} n_{i}^{c} (n_{i}^{c} - 1) + U_{bc} \sum_{i} n_{i}^{b} n_{i}^{c} + \sum_{ij} t_{ij}' c_{i}^{+} c_{j}, \qquad (5.2)$$

**T T** 

де  $c_i^+, c_i^-$  бозе-оператори частинок у збудженому стані,  $\varepsilon$  ( $\varepsilon'$ ) – енергія частинки в основному (збудженому) стані,  $U_b, U_c, U_{bc}$  – параметри хаббардівського відштовхування. Використовуючи базис одновузлових станів  $|i; n_i^b, n_i^c\rangle$ , який формується числами заповнення частинок (власними значеннями операторів  $n_i^b = b_i^+ b_i$  і  $n_i^c = c_i^+ c_i$ ), можна ввести оператори Хаббарда [196]

$$X_i^{n,m;n',m'} \equiv |i;n,m\rangle\langle i;n',m'|.$$
(5.3)

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

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

В результаті, гамільтоніан (5.2) в Х-представленні набуває вигляду

$$\hat{H} = \sum_{ip} \lambda_p X_i^{pp} + \sum_{ij} t'_{ij} X_i^{20} X_j^{02}.$$
(5.4)

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

Виділимо частину гамільтоніана (5.4), яка відповідає НСП

$$\hat{H}_{\rm MF} = -Nt_0'\xi^2 + \sum_{ip} \lambda_p X_i^{pp} + t_0'\xi \sum_i (X_i^{20} + X_i^{02}), \qquad (5.5)$$

де  $t'_0$  – фур'є-образ параметра перескоку  $t'_{ij}$  при  $\vec{q} = 0$  (надалі розглядаємо  $t'_0 < 0$ , що стосується симетричних збуджених станів; для антисиметричних  $t'_0 > 0$  [203]). Параметр  $\xi$  визначається з умови самоузгодження  $\xi = Z^{-1} \operatorname{Sp}[X_i^{20} \exp(-\beta \hat{H}_{\mathrm{MF}})]$ , де  $Z = \operatorname{Sp} \exp(-\beta \hat{H}_{\mathrm{MF}})$ . Дане наближення відповідає точному розв'язку для випадку перескоків з безмежним радіусом дії. Строгий вивід даного твердження для стандартної моделі Бозе–Хаббарда подано в [204] (див. також [205]), базуючись на підході в дусі варіаційного метода Боголюбова–Тябликова.

Повний гамільтоніан в результаті матиме вигляд

$$\hat{H} = \hat{H}_{\rm MF} + \sum_{ij} t'_{ij} (X_i^{20} - \xi) (X_j^{02} - \xi).$$
(5.6)

Гамільтоніан середнього поля  $\hat{H}_{\mathrm{MF}}$  можна привести до діагональної форми, здійснивши перетворення

$$\begin{pmatrix} |0\rangle \\ |1\rangle \\ |2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\vartheta & 0 & -\sin\vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\vartheta & 0 & \cos\vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\tilde{0}\rangle \\ |\tilde{1}\rangle \\ |\tilde{2}\rangle \end{pmatrix},$$
(5.7)

де

$$\cos 2\vartheta = (\delta - \mu)/E, \quad \sin 2\vartheta = 2|t'_0|\xi/E; \qquad E = \sqrt{(\delta - \mu)^2 + 4(t'_0\xi)^2}.$$
 (5.8)

В термінах операторів  $\widetilde{X}^{\mu\nu}=|\tilde{\mu}\rangle\langle\tilde{\nu}|$ 

$$\hat{H}_{\rm MF} = -Nt_0'\xi^2 + \sum_{i\mu}\tilde{\lambda}_{\mu}\tilde{X}_i^{\mu\mu}.$$
(5.9)

Енергії одновузлових станів  $\tilde{\lambda}_{\mu}$  у фазі з порушеною симетрією (коли  $\xi \neq 0$ ), рівні  $\tilde{\lambda}_{0,2} = \frac{1}{2}(\delta - \mu \mp E), \ \tilde{\lambda}_1 = -\mu.$ 

Зручно ввести додаткові лінійні комбінації

$$\sigma_i^z = \frac{1}{2} (\widetilde{X}_i^{00} - \widetilde{X}_i^{22}), \quad \sigma_i^+ \equiv \sigma_i^x + \mathrm{i}\sigma_i^y = \widetilde{X}_i^{02}, \quad \sigma_i^- \equiv \sigma_i^x - \mathrm{i}\sigma_i^y = \widetilde{X}_i^{20}. \tag{5.10}$$

Оператори  $\sigma_i^{\alpha}$  мають такі ж властивості, як і спінові оператори для S = 1/2і аналогічні комутаційні співвідношення (з тою відмінністю, що антикомутатор операторів  $\sigma_i^+$  и  $\sigma_i^-$  рівний  $\widetilde{X}_i^{00} + \widetilde{X}_i^{22}$ , а не одиниці).

У результаті, при переході до нового базису

$$X_i^{20} = \sin 2\vartheta \,\sigma_i^z + \cos 2\vartheta \,\sigma_i^x - \mathrm{i}\sigma_i^y \,, \qquad X_i^{02} = (X_i^{20})^+, \tag{5.11}$$

а гамільтоніан середнього поля представиться як

$$\hat{H}_{\rm MF} = N\left(\frac{\delta - \mu}{2} - t_0'\xi^2\right) - \frac{\delta + \mu}{2} \sum_i \widetilde{X}_i^{11} - E\sum_i \sigma_i^z.$$
(5.12)

Гамільтоніан (5.6), записаний через оператори (5.10), можна розглядати як узагальнення гамільтоніана стандартної моделі жорстких бозонів [130] на трирівневий випадок. Присутність третього рівня  $|\tilde{1}\rangle$  не проявляється в динаміці псевдоспінів, але впливає на заселеності рівнів  $|\tilde{0}\rangle$  и  $|\tilde{2}\rangle$ , визначаючи таким чином відмінність в термодинаміці моделі. Разом з тим, використання формалізму псевдоспінових операторів дозволяє застосувати традиційну схему розрахунку в ПХФ ФГ для спінових моделей, яка походить від відомого розщеплення Тяблікова [206], запропонованого для моделі Гайзенберга.

Коротко зупинимося на термодинаміці трирівневої моделі в НСП. Усереднюючи за розподілом Гіббса з гамільтоніаном (5.9) і враховуючи, що середні від поперечних компонент псевдоспіна рівні нулю, отримаємо рівняння для параметра порядку  $\xi = \langle X_i^{02} \rangle$ :

$$\xi = Z^{-1} E^{-1} |t'_0| \xi \left( e^{-\beta \tilde{\lambda}_0} - e^{-\beta \tilde{\lambda}_2} \right).$$
(5.13)

Розв'язок  $\xi = 0$  відповідає нормальній фазі. Ненульовий розв'язок, існування



Рис. 5.1. Фазові діаграми ( $\Theta, \mu$ ) при різних значеннях  $\delta$  ( $|t'_0| = 1$ ). Суцільна лінія відповідає фазовим переходам другого роду, а штрихова – переходам першого роду.

якого свідчить про появу бозе-кондесату, можна отримати з рівняння

$$Z^{-1}E^{-1}|t_0'|\left(e^{-\beta\tilde{\lambda}_0} - e^{-\beta\tilde{\lambda}_2}\right) = 1.$$
 (5.14)

Як показано в [16], в області  $\mu < 0$  ненульові значення  $\xi$  виникають плавно при переході другого роду, тоді як в області  $\mu > 0$  і при достатньо низьких температурах на кривій  $\xi(\mu)$  існує S-подібний вигин, що вказує на перехід першого роду. Лінія такого переходу визначалась з умови рівності термодинамічних потенціалів  $\Omega = -\Theta \ln Z$  NO і SF фаз. Зміну роду переходу і розташування відповідних трикритичних точок проілюстровано на рис. 5.1.

На відміну від стандартної, тобто дворівневої моделі жорстких бозонів (де перенос бозе-частинок відбувається в основній зоні, збуджені локальні стани частинок не враховуються, а фазові переходи в SF фазу завжди є переходами другого роду), фазові діаграми, представлені на рис. 5.1, є асиметричними.

# 5.2. Фазове розшарування при фіксованій концентрації бозонів

Розглянемо тепер картину переходу NO-SF, коли зафіксовано середню концентрацію бозонів. Використаємо зв'язок між концентрацією частинок та їх хімічним потенціалом, який легко встановити, виходячи з означення  $n = \langle n_i^b + n_i^c \rangle$ , і співвідношення

$$\langle X_i^{11} + X_i^{22} \rangle = \langle \widetilde{X}_i^{11} \rangle + \langle \widetilde{X}_i^{00} \rangle \sin^2 \vartheta + \langle \widetilde{X}_i^{22} \rangle \cos^2 \vartheta.$$
 (5.15)

Оскільки при переході першого роду  $\xi$  змінюється стрибкоподібно, матиме місце й стрибок концентрації n. При фіксації n в межах стрибка відбудеться розшарування на фази з різними концентраціями:  $n_{\rm NO}$  для фази з  $\xi = 0$  і  $n_{\rm SF}$  для фази з  $\xi \neq 0$ , причому  $n_{\rm NO} > n_{\rm SF}$ .

Фазові діаграми в режимі n = const представлено на рис. 5.2. Як видно з діаграми ( $\Theta, n$ ), розшарування на NO і SF фази відбувається при температурах нижче трикритичної і у випадку достатньо високих концентрацій бозонів. На ді-



Рис. 5.2. Фазові діаграми в режимі  $n = \text{const:} (\Theta, n)$  (де  $|t'_0| = 1$ ) і ( $|t'_0|, n$ ) (де енергетичні величини подано в одиницях  $\delta$ ). Суцільна лінія відповідає фазовим переходам другого роду, а пунктирна — межам області розшарування фаз.

аграмі  $(|t'_0|, n)$  при різних температурах показано області співіснування NO і SF фаз, а також фазового розшарування.

## 5.3. Розрахунок температурних функцій Гріна та виділення неергодичного внеску

Бозонний спектр та одновузлову спектральну густину для даної моделі розраховано в НХФ методом двочасових ФГ у роботі [17]. Нижче ми проведемо подібні розрахунки у тому ж наближенні, але методом температурних ФГ.

Оскільки ми припустили, що перескок частинок можливий лише між збудженими станами, то в плані динаміки наша модель відповідає моделі жорстких бозонів і достатньо розглядати лише температурні  $\Phi\Gamma$  для операторів переходу між станами  $|0\rangle$  і  $|2\rangle$ 

$$\left\langle T_{\tau} X_{i}^{20}(\tau) X_{j}^{02}(\tau') \right\rangle = \xi^{2} + \left\langle T_{\tau} (X_{i}^{20} - \xi)_{\tau} (X_{j}^{02} - \xi)_{\tau'} \right\rangle,$$

$$\left\langle T_{\tau} X^{20} X^{02} \right\rangle_{q,\omega_{n}} = \beta \xi^{2} \delta(q) \delta(\omega_{n}) + \left\langle T_{\tau} (X^{20} - \xi) (X^{02} - \xi) \right\rangle_{q,\omega_{n}}.$$

$$(5.16)$$

Використавши введене раніше «псевдоспінове» представлення (5.10), можна

$$\left\langle T_{\tau} (X^{20} - \xi) (X^{02} - \xi) \right\rangle_{q,\omega_n} = \sin^2 2\vartheta \, \mathcal{G}^{zz} + \frac{1}{4} (\cos^2 2\vartheta - 1) \mathcal{G}^{++} + \frac{1}{4} (\cos 2\vartheta + 1)^2 \mathcal{G}^{+-} + \frac{1}{4} (\cos 2\vartheta - 1)^2 \mathcal{G}^{-+} + \frac{1}{4} (\cos^2 2\vartheta - 1) \mathcal{G}^{--} - \frac{1}{2} (\cos 2\vartheta + 1) \sin 2\vartheta (\mathcal{G}^{+z} + \mathcal{G}^{z-}) - \frac{1}{2} (\cos 2\vartheta - 1) \sin 2\vartheta (\mathcal{G}^{-z} + \mathcal{G}^{z+}),$$
(5.17)

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta} = \left\langle T_{\tau} (\sigma^{\alpha} - \langle \sigma^{\alpha} \rangle)_{\tau} (\sigma^{\beta} - \langle \sigma^{\beta} \rangle)_{\tau'} \right\rangle.$$
(5.18)

Температурні <br/>  $\Phi\Gamma$ в НХФ можна отримати, скориставшись рівнянням Ларкіна

$$\mathcal{G}^{\alpha\beta} = \mathcal{G}_0^{\alpha\beta} + \sum_{\gamma\delta} \mathcal{G}_0^{\alpha\gamma} j^{\gamma\delta} \mathcal{G}^{\delta\beta}; \qquad (5.19)$$

де незбурен<br/>і $\Phi\Gamma$ виражаються через одновузлові $\Phi\Gamma$ та середні значення оператора п<br/>севдоспіну

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}_{0}^{+-} &= -2g^{0}(\omega_{n})\langle\sigma_{z}\rangle_{0}, \qquad \qquad \mathcal{G}_{0}^{zz} &= \beta b'\delta(\omega_{n}), \\
\mathcal{G}_{0}^{-+} &= -2g^{0}(-\omega_{n})\langle\sigma_{z}\rangle_{0}, \qquad \qquad g^{0}(\omega_{n}) = \frac{1}{i\omega_{n}+E}; \\
b(\beta E) &\equiv \langle\sigma_{z}\rangle_{0} = \frac{1}{2}\operatorname{th}\frac{\beta E}{2}, \qquad \qquad b' \equiv \frac{\partial b}{\partial(\beta E)} = \langle\sigma_{z}^{2}\rangle_{0} - \langle\sigma_{z}\rangle_{0}^{2};
\end{aligned} \tag{5.20}$$

а параметри ефективної взаємодії мають такий вигляд

$$j^{++}(q) = j^{--}(q) = \frac{1}{2}(\cos^2 2\vartheta - 1)t'_q,$$
  

$$j^{+-}(q) = j^{-+}(q) = \frac{1}{2}(\cos^2 2\vartheta + 1)t'_q,$$
  

$$j^{zz}(q) = 2\sin^2 2\vartheta t'_q,$$
  

$$j^{+z}(q) = j^{z+}(q) = j^{-z}(q) = j^{z-}(q) = -\sin 2\vartheta \cos 2\vartheta t'_q.$$
(5.21)

Рівняння типу (5.19) для звичайної моделі жорстких бозонів було знайдено в роботі [207].

Розподіл частинок за імпульсами у збудженому стані можна отримати як суму за мацубарівськими частотами

$$\overline{n}_{q} - \xi^{2} \delta(q) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\omega_{n}} e^{i\omega_{n}0^{-}} \left\langle T_{\tau} (X^{20} - \xi) (X^{02} - \xi) \right\rangle_{q,\omega_{n}}$$
(5.22)

від температурної ФГ

$$\left\langle T_{\tau}(X^{20} - \xi)(X^{02} - \xi)\right\rangle_{q,\omega_n} = \left\langle \sigma^z \right\rangle_0 \left( \frac{\cos 2\vartheta - \Phi_q}{\mathrm{i}\omega_n - \varepsilon_q} + \frac{\cos 2\vartheta + \Phi_q}{\mathrm{i}\omega_n + \varepsilon_q} \right) + \mathcal{G}_{\mathrm{I}}(q) \cdot \delta(\omega_n), \tag{5.23}$$

$$\Phi_q = \frac{1}{2\varepsilon_q} \left[ E \left( \cos^2 2\vartheta + 1 \right) + 4 \cos^2 2\vartheta \left\langle \sigma^z \right\rangle t'_q \right], \qquad (5.24)$$

$$\varepsilon_q = \left[ (E + 2\langle \sigma^z \rangle t'_q) (E + 2\langle \sigma^z \rangle t'_q \cos^2 2\vartheta) \right]^{1/2}.$$
(5.25)

Явний вигляд спектру одночастинкових збуджень залежить від того, у якій фазі перебуває система. Так, для NO фази

$$\varepsilon_q^{(\text{NO})} = \delta - \mu + 2\langle \sigma^z \rangle t'_q, \quad E = \delta - \mu, \tag{5.26}$$

а для SF фази він складається з двох гілок  $\pm \varepsilon_q^{(\mathrm{SF})}$ 

$$\varepsilon_q^{(SF)} = 2|\langle \sigma^z \rangle| \left[ (|t_0'| + t_q') \left( |t_0'| + t_q' \frac{(\delta - \mu)^2}{4|t_0'|^2 \langle \sigma^z \rangle^2} \right) \right]^{1/2}, \quad E = 2|t_0'| \langle \sigma^z \rangle.$$
(5.27)

Даний результат співпадає за зовнішнім виглядом зі своїм аналогом для звичайної (дворівневої) моделі жорстких бозонів (перехід до дворівневого випадку можна формально виконати, спрямувавши  $\delta \to -\infty$ ). Однак, відмінність полягає у тому, що середнє  $\sigma^z$  і кут  $\vartheta$  тут визначаються з трирівневої задачі (5.12).

Таким чином, у розподілі за імпульсами можна виділити три вклади:

$$\overline{n}_{q} = \underbrace{\xi^{2}\delta(q)}_{\text{Goge-Kohgencar}} + \underbrace{\langle \sigma^{z} \rangle_{0} \left( \Phi_{q} \coth \frac{\beta \varepsilon_{q}}{2} - \cos 2\vartheta \right)}_{\text{OghovacruhkoBi}} + \underbrace{\frac{1}{\beta} \mathcal{G}_{I}(q)}_{\text{HeeproduvHuй}} .$$
(5.28)

Перші два повністю відповідають отриманим у роботі [17] результатам, тоді як неергодичний внесок (для даного випадку викликаний статичними флуктуаціями густини) можна отримати тільки за допомогою температурних ФГ; він має таку структуру:

$$\frac{1}{\beta}\mathcal{G}_{\mathrm{I}}(q) = \frac{b'\sin^{2}2\vartheta}{\left(1 + 2\frac{\langle\sigma^{z}\rangle_{0}}{E}\cos^{2}2\vartheta t'_{q}\right)\left(1 + 2\frac{\langle\sigma^{z}\rangle_{0}}{E}\cos^{2}2\vartheta t'_{q} + 2\beta b'\sin^{2}2\vartheta t'_{q}\right)},$$
  
$$b' = \frac{1}{4}\langle\widetilde{X}^{00} + \widetilde{X}^{22}\rangle - \langle\sigma^{z}\rangle_{0}^{2}.$$
(5.29)

154



Рис. 5.3. Залежності  $\langle \sigma^z \rangle_0$  і b' від хімпотенціалу при різних температурах – спостерігається ефект «вимороження» b' через те, що перескоки частинок можливі лише між збудженими станами ( $\delta = 0.1, |t_0| = 1$ ).

Оскільки  $\sin 2\vartheta$  відмінний від нуля лише в SF фазі, то неергодичний внесок теж існує тільки в ній:

$$\mathcal{G}_{\mathrm{I}}(q) = \begin{cases} = 0, & \mathrm{NO-\phiasa}, \\ \neq 0, & \mathrm{SF-\phiasa}. \end{cases}$$

Через складну структуру неергодичного внеску загальний аналіз його поведінки досить складний. На рис. 5.3 зображено залежності середніх, що входять до формули (5.29), від хімпотенціалу та температури. Видно, що низькі температури «виморожують» неергодичність (оскільки перескоки частинок можливі лише між збудженими станами різних вузлів).



Рис. 5.4. Розподіл за імпульсами в NO та SF фазах ( $\Theta = 0.1, \delta = 0.1, |t_0| = 1$ ).



Рис. 5.5. Розподіл за імпульсами в SF-фазі біля ліній фазових переходів: порівняння ергодичного та неергодичного внесків ( $\Theta = 0.3, \delta = 0.1, |t_0| = 1$ ).

Як видно з рис. 5.4, в цілому розподіл за імпульсами в SF фазі сильно зростає при наближенні до центра зони Бріллюена (бозе-конденсація). Якщо розглядати роль неергодичного внеску у розподіл за імпульсами, то, оскільки в SF-фазі  $E = 2|t_0|\langle \sigma^z \rangle_0$ , маємо

$$\left(1+2\frac{\langle\sigma^{z}\rangle_{0}}{E}\cos^{2}2\vartheta t_{q}'\right)\Big|_{q\to 0}\to 0, \qquad \frac{1}{\beta}\mathcal{G}_{\mathrm{I}}(q)\to\infty$$

при наближенні до лінії ФП другого роду SF-NO (див. рис. 5.5 і рис. 5.6).



Рис. 5.6. Неергодична частина як функція  $\mu$  і  $\Theta$  ( $\delta = 0.1, |t_0| = 1$ ).

156



 $(\delta = 0.1, |t_0| = 1).$ 

Оскільки сумарну заселеність збудженого стану легко отримати, підсумувавши імпульсний розподіл за хвильовим вектором (замінено на інтегрування з модельною густиною станів аналогічно до [17])

$$n_{\rm RPA}^c \equiv \overline{n} = \frac{1}{N} \sum_q \overline{n}_q = \int \overline{n}_z g_0(z) \,\mathrm{d}z, \qquad (5.30)$$

то можна спостерігати певну розбіжність між результатом, отриманим в НХФ, та його аналогом в НСП (див. рис. 5.7).

Цікаво також порівняти внески у заселеність збудженого стану (бозе-



Рис. 5.8. Порівняння внесків у заселеність збудженого стану: бозе-конденсат, одночастинкові збудження, неергодична частина ( $\delta = 0.1, |t_0| = 1$ ).



Рис. 5.9. Частка бозе-конденсату в заселеності: бозе-конденсат, заселеність збудженого стану та їх відношення ( $\delta = 0.1, |t_0| = 1$ ).

конденсат, одночастинкові збудження, неергодична частина):

$$n_{\rm RPA}^c \equiv \overline{n} = \xi^2 + n_{\rm SP} + n_{\rm NE}.$$

Як видно з рис. 5.8, особливо сильно неергодичний внесок проявляється при наближенні до лінії фазових переходів другого роду поблизу трикритичної точки. Можна також розрахувати частку бозе-конденсату в загальній заселеності збудженого стану (рис. 5.9).

# 5.4. Моделювання двовимірних гексагональних оптичних ґратках із структурою типу графену

Гамільтоніан квантового ґраткового газу у загальному випадку дається виразом

$$H = -\sum_{i,j} t_{ij} b_i^{\dagger} b_j + \sum_i (\varepsilon_{\alpha} - \mu) n_i, \qquad (5.31)$$

де  $t_{ij}$ — інтеграл перенесення,  $\varepsilon_{\alpha}$ — енергія на вузлі ( $\alpha = A, B$ — індекс підгратки),  $\mu$ — хімічний потенціал,  $b_i^+(b_i)$ — оператори народження (знищення) частинки,  $n_i$ — число частинок на вузлі *i*. Енергію міжвузлової взаємодії ми тут не враховуємо.

У випадку оптичних ґраток з глибокими потенціальними ямами енергія одновузлового відштовхування бозе-атомів є великою і добрим наближенням є

підхід жорстких бозонів, у якому існує обмеження на їх число заповнення  $(n_i = 0$ або 1). Такі бозони описуються операторами Паулі з комутаційними співвідношеннями.

$$[b_i^+, b_j^+] = [b_i, b_j] = [b_i^+, b_j] = 0, \ i \neq j; \{b_i, b_i^+\} = 1.$$
(5.32)

Модель стає еквівалентною до задачі зі псевдоспіном  $S=\downarrow~(S=\uparrow)$  в результаті перетворення

$$b_i^+ = S_i^-, b_i = S_i^+, b_i^+ b_i = n_i = \frac{1}{2} - S_i^z.$$
 (5.33)

Гамільтоніан у спіновому зображенні записується у вигляді

$$H = -\sum_{i,j} t_{ij} S_i^{-} S_j^{+} - \sum_i h_{\alpha} S_i^{z} + \text{const}, \qquad (5.34)$$

де

$$h_{\alpha} = (\varepsilon_{\alpha} - \mu), \qquad \text{const} = \sum_{\alpha = A, B} (\varepsilon_{\alpha} - \mu) \frac{N}{2}.$$
 (5.35)

Надалі сталий доданок у гамільтоніані опускаємо. Сума за індексом *i* вміщує підсумовування за *n*-індексом комірки та за *α*-індексом підґратки.

Враховуючи вищесказане, у випадку двох підґраток ( $\alpha = A, B$ ) отримуємо вираз для гамільтоніана системи:

$$H = -\sum_{nn'} J_{nn'}^{AB} (S_{nA}^{x} S_{n'B}^{x} + S_{nA}^{y} S_{n'B}^{y}) - \sum_{nn'} J_{nn'}^{BA} (S_{nB}^{x} S_{n'A}^{x} + S_{nB}^{y} S_{n'A}^{y}) - h_{A} \sum_{n} S_{nA}^{z} - h_{B} \sum_{n'} S_{n'B}^{z}.$$
(5.36)

Здійснимо поворот у спіновому просторі на деякий кут $\theta_{\alpha}$ :

$$S_{n\alpha}^{z} = \sigma_{n\alpha}^{z} \cos \theta_{\alpha} + \sigma_{n\alpha}^{x} \sin \theta_{\alpha}$$

$$S_{n\alpha}^{x} = \sigma_{n\alpha}^{x} \cos \theta_{\alpha} - \sigma_{n\alpha}^{z} \sin \theta_{\alpha},$$

$$S_{n\alpha}^{y} = \sigma_{n\alpha}^{y}.$$
(5.37)

### Отримаємо

$$H =$$

$$= -\sum_{nn'} \left[ L_1^{AB}(n,n')\sigma_{nA}^x \sigma_{n'B}^x + L_2^{AB}(n,n')\sigma_{nA}^z \sigma_{n'B}^z \right] +$$

$$+ \sum_{nn'} \left[ L_3^{AB}(n,n')\sigma_{nA}^x \sigma_{n'B}^z + L_4^{AB}(n,n')\sigma_{nA}^z \sigma_{n'B}^x \right] -$$

$$- \sum_{nn'} L_5^{AB}(n,n')\sigma_{nA}^y \sigma_{n'B}^y -$$

$$- \sum_{\alpha} h_{\alpha} \sum_{n} (\sigma_{n\alpha}^z \cos \theta_{\alpha} + \sigma_{n\alpha}^x \sin \theta_{\alpha}), \qquad (5.38)$$

де введено позначення

$$L_1^{AB}(n,n') = (J_{nn'}^{AB} + J_{n'n}^{BA}) \cos \theta_A \cos \theta_B,$$
  

$$L_2^{AB}(n,n') = (J_{nn'}^{AB} + J_{n'n}^{BA}) \sin \theta_A \sin \theta_B,$$
  

$$L_3^{AB}(n,n') = (J_{nn'}^{AB} + J_{n'n}^{BA}) \cos \theta_A \sin \theta_B,$$
  

$$L_4^{AB}(n,n') = (J_{nn'}^{AB} + J_{n'n}^{BA}) \sin \theta_A \cos \theta_B,$$
  

$$L_5^{AB}(n,n') = J_{nn'}^{AB} + J_{n'n}^{BA}.$$
(5.39)

Виконаємо фур'є-перетворення до хвильових векторів:

$$\sum_{n'} (J_{nn'}^{AB} + J_{n'n}^{BA}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{nA} - \mathbf{R}_{n'B})} = J^{AB}(\mathbf{q}) \equiv J(\mathbf{q}),$$
  
$$\sum_{n'} (J_{nn'}^{BA} + J_{n'n}^{AB}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{nB} - \mathbf{R}_{n'A})} = J^{BA}(\mathbf{q}) \equiv J(-\mathbf{q}); \qquad (5.40)$$

тоді

$$L_1^{AB}(\mathbf{q}) = J(\mathbf{q}) \cos \theta_A \cos \theta_B,$$
  

$$L_2^{AB}(\mathbf{q}) = J(\mathbf{q}) \sin \theta_A \sin \theta_B,$$
  

$$L_3^{AB}(\mathbf{q}) = J(\mathbf{q}) \cos \theta_A \sin \theta_B,$$
  

$$L_4^{AB}(\mathbf{q}) = J(\mathbf{q}) \sin \theta_A \cos \theta_B,$$
  

$$L_5^{AB}(\mathbf{q}) = J(\mathbf{q}).$$
  
(5.41)

Враховуючи еквівалентність оточення вузлів з різних підґраток, можемо записати  $J^{AB}(0) = J^{BA}(0) \equiv J(0) = 3t$ , де t-подвоєний інтеграл перенесення між

160

найближчими вузлами у ґратці (див. Додаток Д). Виділимо у гамільтоніані частину, що відповідає наближенню середнього поля (MF):

$$\sigma_{nA}^{\nu}\sigma_{n'B}^{\nu'} \to \langle \sigma_{A}^{\nu} \rangle \sigma_{n'B}^{\nu'} + \langle \sigma_{B}^{\nu'} \rangle \sigma_{nA}^{\nu} - \langle \sigma_{A}^{\nu} \rangle \langle \sigma_{B}^{\nu'} \rangle,$$
  

$$\nu, \nu' = x, y, z, \langle \sigma_{\alpha}^{x} \rangle = \langle \sigma_{\alpha}^{y} \rangle = 0.$$
(5.42)

У результаті гамільтоніан середнього поля набере вигляду

$$H_{\rm MF} = -\sum_{n\alpha} E_{\alpha} \sigma_{n\alpha}^z.$$
 (5.43)

Власні значення і кути повороту  $\theta_{\alpha}$  отримуються зі системи рівнянь

$$E_{\alpha} = (\varepsilon_{\alpha} - \mu) \cos \theta_{\alpha} - J(0) \langle S_{\beta}^{x} \rangle \sin \theta_{\alpha},$$
  

$$(\varepsilon_{\alpha} - \mu) \sin \theta_{\alpha} + J(0) \langle S_{\beta}^{x} \rangle \cos \theta_{\alpha} = 0,$$
(5.44)

де

$$\langle S_{\alpha}^{x} \rangle = -\langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \sin \theta_{\alpha}, \ \langle S_{\alpha}^{z} \rangle = \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \cos \theta_{\alpha}, \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{\beta E_{\alpha}}{2}, \ \alpha, \beta = A, B, \ \alpha \neq \beta.$$
 (5.45)

У невпорядкованій (для системи бозонів — т. зв. нормальній) фазі:  $\theta_{\alpha} = 0, \langle S_{\alpha}^{x} \rangle = 0, \langle S_{\alpha}^{z} \rangle, E_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha}$ . Розв'язок  $\theta_{\alpha} \neq 0$  описує "впорядковану" фазу (фазу з конденсатом жорстких бозонів), для якої  $\langle S_{\alpha}^{x} \rangle \equiv \langle b_{\alpha} \rangle \neq 0$  є параметром порядку. Система рівнянь (5.44) з (5.45) визначає поведінку параметра порядку та середнього  $\langle S_{\alpha}^{z} \rangle$  тобто  $\langle n_{\alpha} \rangle$  із зміною температури у впорядкованій фазі. Зміна параметра порядку  $\langle S^{x} \rangle$  з температурою у випадку, коли кристал не розділений на підґратки [135] при заданому значенні енергії на вузлі в наближенні середнього поля є такою ж, як і для моделі Ізінга із поперечним полем (яке діє на спін, роль якого в даній роботі відіграє величина  $h_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} - \mu$ ). Надалі при обчисленнях будемо досліджувати поведінку зонного спектру бозонів у невпорядкованій (NO) фазі при фіксованій температурі в залежності від значень полів  $h_{\alpha}$  при різній віддалі від ліній на фазових діаграмах (див. [151]), що визначають переходи до фази з бозе-конденсатом (SF-фази).

## 5.5. Функції Гріна та енергетичний спектр моделі

Одночастинковий енергетичний спектр можемо обчислити методом функцій Гріна із використанням наближення хаотичних фаз. Одночастинкова функція Гріна на операторах  $\langle \langle b_{l\alpha} | b_{n\beta}^+ \rangle \rangle$  дорівнює функції Гріна на операторах псевдоспіну  $\langle \langle S_{l\alpha}^+ | S_{n\beta}^- \rangle \rangle \equiv G_{l\alpha,n\beta}^{+-}$  [149, 151]:

$$\langle \langle S_{l\alpha}^{+} | S_{n\beta}^{-} \rangle \rangle = \langle \langle S_{l\alpha}^{x} | S_{n\beta}^{x} \rangle \rangle - i \langle \langle S_{l\alpha}^{x} | S_{n\beta}^{y} \rangle \rangle + i \langle \langle S_{l\alpha}^{y} | S_{n\beta}^{x} \rangle \rangle + \langle \langle S_{l\alpha}^{y} | S_{n\beta}^{y} \rangle \rangle.$$
(5.46)

У NO-фазі ( $\cos \theta_{\alpha} = 1, \sin \theta_{\alpha} = 0$ ):

$$G_{l\alpha,n\beta}^{+-} = \langle \langle \sigma_{l\alpha}^{x} | \sigma_{n\beta}^{x} \rangle \rangle - i \langle \langle \sigma_{l\alpha}^{x} | \sigma_{n\beta}^{y} \rangle \rangle + i \langle \langle \sigma_{l\alpha}^{y} | \sigma_{n\beta}^{x} \rangle \rangle + \langle \langle \sigma_{l\alpha}^{y} | \sigma_{n\beta}^{y} \rangle \rangle.$$
(5.47)

Записуємо рівняння руху для функцій Гріна на компонентах псевдоспіну:

$$\hbar\omega\langle\langle\sigma_{l\alpha}^{\nu}|\sigma_{n\beta}^{\nu'}\rangle\rangle = \frac{\hbar}{2\pi}\langle[\sigma_{l\alpha}^{\nu},\sigma_{n\beta}^{\nu'}]\rangle + \langle\langle[\sigma_{l\alpha}^{\nu},H]|\sigma_{n\beta}^{\nu'}\rangle\rangle,$$
  
$$\nu,\nu' = x, y.$$
(5.48)

Застосуємо розчеплення функції Гріна вищого порядку, що відповідає наближенню хаотичних фаз. При такому розчепленні  $[\sigma_{l\alpha}^z, H] \rightarrow 0$ , у результаті чого  $\langle \langle \sigma_{l\alpha}^z | \sigma_{n\beta}^{\nu'} \rangle \rangle = 0$ ,  $\langle \langle \sigma_{l\alpha}^{\nu} | \sigma_{n\beta}^z \rangle \rangle = 0$ . Для функцій Гріна з поперечними компонентами псевдоспіну отримаємо систему рівнянь

$$\begin{aligned} &\hbar\omega\langle\langle\sigma_{l\alpha}^{x}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle = iE_{\alpha}\langle\langle\sigma_{l\alpha}^{y}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle - \\ &\quad -i\langle\sigma_{\alpha}^{z}\rangle\sum_{n}L_{5}^{\alpha\beta}\langle\langle\sigma_{n\beta}^{y}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle, \\ &\hbar\omega\langle\langle\sigma_{l\alpha}^{y}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle = -i\frac{\hbar}{2\pi}\langle\sigma_{\alpha}^{z}\rangle\delta_{ln} - iE_{\alpha}\langle\langle\sigma_{l\alpha}^{x}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle + \\ &\quad +i\langle\sigma_{\alpha}^{z}\rangle\sum_{n}L_{1}^{\alpha\beta}\langle\langle\sigma_{n\beta}^{x}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle, \\ &\hbar\omega\langle\langle\sigma_{l\beta}^{x}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle = iE_{\beta}\langle\langle\sigma_{l\beta}^{y}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle - \\ &\quad -i\langle\sigma_{\beta}^{z}\rangle\sum_{n}L_{5}^{\beta\alpha}\langle\langle\sigma_{n\alpha}^{y}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle, \end{aligned}$$
(5.49)

$$\begin{split} \hbar\omega\langle\langle\sigma_{l\beta}^{y}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle &= -iE_{\beta}\langle\langle\sigma_{l\beta}^{x}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle + \\ &+ i\langle\sigma_{\beta}^{z}\rangle\sum_{n}L_{1}^{\beta\alpha}\langle\langle\sigma_{n\alpha}^{x}|\sigma_{n\alpha}^{x}\rangle\rangle, \end{split}$$

де (і в подальшому)  $\alpha \neq \beta$ . Подібно записується система рівнянь для функцій  $\langle \langle \sigma_{...}^{y} | \sigma_{n\alpha}^{x} \rangle \rangle$ . Після фур'є-перетворення до хвильових векторів

$$G^{\nu\nu'}_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{l=n} \langle \langle \sigma^{\nu}_{l\alpha} | \sigma^{\nu'}_{n\beta} \rangle \rangle \mathrm{e}^{i\mathbf{q}(\mathbf{R}_{l\alpha} - \mathbf{R}_{l\beta})}$$
(5.50)

з  $L_1^{AB}(\mathbf{q}) = L_5^{AB}(\mathbf{q}) = J(\mathbf{q}), \ L_1^{BA}(\mathbf{q}) = L_5^{BA}(\mathbf{q}) = J(-\mathbf{q})$  система рівнянь (5.49) матиме вигляд

$$\begin{aligned} \hbar\omega G^{xx}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}) &= iE_{\alpha}G^{yx}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}) - iJ(\mathbf{q})\langle\sigma^{z}_{\alpha}\rangle G^{yx}_{\beta\alpha}(\mathbf{q}), \\ \hbar\omega G^{yx}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}) &= -i\frac{\hbar}{2\pi}\langle\sigma^{z}_{\alpha}\rangle - iE_{\alpha}G^{xx}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}) + \\ &+ iJ(\mathbf{q})\langle\sigma^{z}_{\alpha}\rangle G^{xx}_{\beta\alpha}(\mathbf{q}), \end{aligned} \tag{5.51}$$

$$\hbar\omega G^{xx}_{\beta\alpha}(\mathbf{q}) &= iE_{\beta}G^{yx}_{\beta\alpha}(\mathbf{q}) - iJ(-\mathbf{q})\langle\sigma^{z}_{\beta}\rangle G^{yx}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}), \\ \hbar\omega G^{yx}_{\beta\alpha}(\mathbf{q}) &= -iE_{\beta}G^{xx}_{\beta\alpha}(\mathbf{q}) + iJ(-\mathbf{q})\langle\sigma^{z}_{\beta}\rangle G^{xx}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}). \end{aligned}$$

Аналогічну форму має система рівнянь для функцій Гріна  $G^{\nu y}_{\alpha\alpha}(\mathbf{q})$  і  $G^{\nu y}_{\beta\alpha}(\mathbf{q})$  (з заміною у відповідних місцях  $J(\mathbf{q}) \to J(-\mathbf{q})$ ). Шуканою є функція Гріна

$$G_{\alpha}^{+-}(\mathbf{q}) = \langle \langle b_{\alpha} | b_{\alpha}^{+} \rangle \rangle_{\mathbf{q}} = G_{\alpha}^{+x}(\mathbf{q}) - iG_{\alpha}^{+y}(\mathbf{q}).$$
(5.52)

Тут

$$G_{\alpha}^{+x}(\mathbf{q}) = \langle \langle \sigma_{\alpha}^{x} | \sigma_{\alpha}^{x} \rangle \rangle_{\mathbf{q}} + i \langle \langle \sigma_{\alpha}^{y} | \sigma_{\alpha}^{x} \rangle \rangle_{\mathbf{q}}, \qquad (5.53)$$

$$G_{\alpha}^{+y}(\mathbf{q}) = \langle \langle \sigma_{\alpha}^{x} | \sigma_{\alpha}^{y} \rangle \rangle_{\mathbf{q}} + i \langle \langle \sigma_{\alpha}^{y} | \sigma_{\alpha}^{y} \rangle \rangle_{\mathbf{q}}.$$
 (5.54)

Розв'язки наведених вище рівнянь є наступними

$$G_{\alpha\alpha}^{\pm x}(\omega, \mathbf{q}) =$$

$$= \pm \frac{\hbar}{2\pi} \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \frac{\hbar\omega \mp E_{\beta}}{(\hbar\omega - E_{\alpha})(\hbar\omega - E_{\beta}) - \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \langle \sigma_{\beta}^{z} \rangle |J(\mathbf{q})|^{2}},$$

$$G_{\alpha\alpha}^{\pm y}(\omega, \mathbf{q}) =$$

$$= i \frac{\hbar}{2\pi} \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \frac{\hbar\omega \mp E_{\beta}}{(\hbar\omega - E_{\alpha})(\hbar\omega - E_{\beta}) - \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \langle \sigma_{\beta}^{z} \rangle |J(\mathbf{q})|^{2}}.$$
(5.55)
(5.56)

Остаточно для одночастинкових функцій Гріна отримуємо вирази:

$$G_{\beta\alpha}^{+-}(\omega, \mathbf{q}) = -\frac{\langle \sigma_{\beta}^z \rangle J(\mathbf{q})}{\hbar \omega - E_{\beta}} G_{\alpha\alpha}^{+-}(\omega, \mathbf{q}), \qquad (5.57)$$

$$G_{\alpha\alpha}^{+-}(\omega, \mathbf{q}) =$$

$$= \frac{\hbar}{\pi} \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \frac{\hbar\omega - E_{\beta}}{(\hbar\omega - E_{\alpha})(\hbar\omega - E_{\beta}) - \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \langle \sigma_{\beta}^{z} \rangle |J(\mathbf{q})|^{2}}.$$
(5.58)

У нормальній фазі спектр бозонних збуджень, визначений з (5.58), має вигляд (див. також [151])

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{q}) = (5.59)$$

$$= \frac{h_A + h_B}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(h_A - h_B)^2 + 4\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle |J(\mathbf{q})|^2},$$

$$J(\mathbf{q}) = t \left( e^{iq_y a} + 2e^{-iq_y a} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}aq_x\right) \right)$$

(див. Додаток Д). У позначеннях  $h = \frac{h_A + h_B}{2}, \, \delta = \frac{h_A - h_B}{2}$  вираз для спектру записується як

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{q}) = h \pm \sqrt{\delta^2 + \frac{1}{9} \langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle J^2(0) |\gamma(\mathbf{q})|^2}.$$
(5.60)

Області та межі існування існування норамальної (NO) фази, а також фази з бозе-конденсатом (SF-фази) випливають з умови розбіжності функції  $G^{+-}_{\alpha\alpha}$  при  $\omega \to 0, \mathbf{q} \to 0$  і визначаються рівнянням

$$h^{2} - \delta^{2} = \langle \sigma_{A}^{z} \rangle \langle \sigma_{B}^{z} \rangle J^{2}(0) \equiv \langle \sigma_{A}^{z} \rangle \langle \sigma_{B}^{z} \rangle 9t^{2}.$$
(5.61)

Відповідна фазова діаграма (T, h) в одиницях J(0) зображена на рис. 5.10.

# 5.6. Спектр бозонних збуджень. Одночастинкова спектральна густина станів

Знайдемо спектральну густину бозонних збуджень, розраховану на один вузол підґратки  $\alpha$  ( $\alpha = A, B$ ), для обидвох підґраток як уявну частину функції Гріна  $\langle \langle b_{i\alpha} | b_{i\alpha}^+ \rangle \rangle_{\omega + i\varepsilon}$ 

$$\rho_{\alpha}(\omega) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \operatorname{Im} \langle \langle b_{\alpha} | b_{\alpha}^{+} \rangle \rangle_{\mathbf{q},\omega+i\varepsilon}.$$
(5.62)



Рис. 5.10. Фазова діаграма на площині (T, h) при різних значеннях  $\delta$  ( $\delta = 0, 0.25, 0.45, 0.5, 0.55$ ) [151]. Тут і на наступних рисунках всі енергетичні величини подано в одиницях J(0).

Виходячи з (5.58), отримуємо

$$\rho_{\alpha}(\omega) = \frac{\langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle}{N} \sum_{\mathbf{q}} \left( C_{1}(\mathbf{q}) \delta(\omega - \frac{\varepsilon_{1}(\mathbf{q})}{\hbar}) + C_{2}(\mathbf{q}) \delta(\omega - \frac{\varepsilon_{2}(\mathbf{q})}{\hbar}) \right),$$
(5.63)

де коефіцієнти при  $\delta$ -функціях

$$C_{1,2}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} \pm \frac{\delta_{\alpha}}{2\sqrt{\delta^2 + \frac{1}{9}\langle \sigma_{\alpha}^z \rangle \langle \sigma_{\beta}^z \rangle J^2(0) |\gamma(\mathbf{q})|^2}}.$$
(5.64)

Тут  $\alpha \neq \beta$ ,

$$\delta_{\alpha} = \begin{cases} \delta, & \alpha = A, \\ -\delta, & \alpha = B, \end{cases}$$

 $\varepsilon_1(\mathbf{q}), \varepsilon_2(\mathbf{q})$  — вітки спектру (5.60). Даний вираз для спектральної густини в NO формально співпадає з отриманим в [151] для випадку кубічної ґратки.

Залежність  $\rho_{\alpha}(\omega, \mathbf{q})$  від хвильового вектора виражається через залежність  $J(\mathbf{q})$  від  $\mathbf{q}$ . Підсумування за  $\mathbf{q}$  відбувається у межах першої зони Бріллюена  $\Omega$ . Для розрахунку даної суми переходимо до інтегралу за змінною  $x \equiv |\gamma_{\mathbf{q}}|^2$ , вводячи



Рис. 5.11. Перша зона Бріллюена Ω в оберненій ґратці (однаковими цифрами позначено трансляційно еквівалентні області).

функцію  $\rho_0(x)$ :

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q} \in \Omega} \Phi(|J(\mathbf{q})|^2) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q} \in \Omega} \Phi(t^2 |\gamma(\mathbf{q})|^2) = 
= \int dx \rho_0(x) \Phi(t^2 x), 
\rho_0(x) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q} \in \Omega} \delta(x - |\gamma(\mathbf{q})|^2).$$
(5.65)

За означенням перехід від суми за  ${\bf q}$  до інтегралу в межах першої зони Бріллюена  $\Omega$ :

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}\in\Omega}\left(\dots\right) = \frac{S}{(2\pi)^2 N}\int_{\Omega} \mathrm{d}q_x \mathrm{d}q_y\left(\dots\right),\tag{5.66}$$

де S — площа так званої основної області кристалу, N — число комірок. Відношення  $\frac{S}{N}$  має зміст площі елементарної комірки у прямому просторі, утвореної базисними векторами  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a\sqrt{3}, \frac{S}{N} = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2$ . Розглянемо межі інтегрування за  $q_x$  і  $q_y$ . З рис. 5.11 видно, що замість інтегрувати в межах області  $\Omega$ , можна інтегрувати в межах виділеного прямокутника. Оскільки підінтегральна функція парна відносно змінних  $q_x, q_y$ , то для суми за  $\mathbf{q} \in \Omega$  маємо:

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}(\dots) = \frac{3\sqrt{3}a^2}{(2\pi)^2} \int_{0}^{\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}} \mathrm{d}q_x \int_{0}^{\frac{2\pi}{3a}} \mathrm{d}q_y (\dots) \,.$$
(5.67)

У змінних  $2\vartheta = \frac{\sqrt{3}}{2}q_x a, \varphi = \frac{3}{2}q_y a$ :

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}(\dots) = \frac{2}{\pi^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \mathrm{d}\vartheta \int_0^{\pi} \mathrm{d}\varphi(\dots).$$
(5.68)

Остаточно вираз для  $ho_0(x)$  у даному випадку набуває вигляду

$$\rho_0(x) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi} \mathrm{d}\vartheta \int_0^{\pi} \mathrm{d}\varphi \times \delta(x - 1 - 4\cos 2\vartheta \cos \varphi - 4\cos^2 2\vartheta).$$
(5.69)

Формула (5.69) прямо відповідає виразу для функції розподілу за квадратом енергії  $g(\varepsilon^2)$  для невзаємодіючих частинок у ґратці зі структурою графену [208, 209], згідно з яким  $\rho_0(x)$  можемо записати через повний еліптичний інтеграл I роду  $F(\frac{\pi}{2}, m)$ :

$$\rho_0(x) = \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{\sqrt{Z_0}} F\left(\frac{\pi}{2}, \sqrt{\frac{Z_1}{Z_0}}\right), \qquad (5.70)$$

де

$$Z_{0} = \begin{cases} (1+\sqrt{x})^{2} - \frac{1}{4}(x-1)^{2}, & x \leq 1, \\ 4\sqrt{x}, & 1 \leq x \leq 9; \end{cases}$$
$$Z_{1} = \begin{cases} 4\sqrt{x}, & x \leq 1, \\ (1+\sqrt{x})^{2} - \frac{1}{4}(x-1)^{2}, & 1 \leq x \leq 9. \end{cases}$$

Отриману функцію застосуємо для розрахунку спектральної густини:

$$\rho_{\alpha}(\omega) = \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \int \mathrm{d}x \rho_{0}(x) \left( C_{1}(x) \delta \left( \omega - \frac{\varepsilon_{1}(\mathbf{q})}{\hbar} \right) + C_{2}(x) \delta \left( \omega - \frac{\varepsilon_{2}(\mathbf{q})}{\hbar} \right) \right),$$
(5.71)

де

$$C_{1,2}(x) = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{\delta_{\alpha}}{\sqrt{\delta^2 + \langle \sigma_{\alpha}^z \rangle \langle \sigma_{\beta}^z \rangle t^2 x}} \right), \tag{5.72}$$

$$\langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{\beta h_{\alpha}}{2}.$$
 (5.73)

Використаємо для  $\delta$ -функцій у виразі для  $\rho_{\alpha}(\omega)$  зображення  $\delta(f(x)) = \sum_{i} \frac{\delta(x-x_{i})}{|f'(x_{i})|}$ , де  $x_{i}$  — корені рівняння f(x) = 0. Таким коренем для обидвох  $\delta$ -функцій є  $x_{0} = \frac{(\hbar\omega - h)^{2} - \delta^{2}}{\langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \langle \sigma_{\beta}^{z} \rangle t^{2}}$ , причому перша з них дає ненульовий внесок при  $\hbar\omega > h$ , а друга — при  $\hbar\omega < h$ . Значення похідної  $|f'(x_{1,2})| = \frac{t^{2}}{\hbar} \left| \frac{\langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \langle \sigma_{\beta}^{z} \rangle}{2(\hbar\omega - h)} \right|$ . Після деяких спрощень маємо

$$\rho_{\alpha}(\hbar\omega) = \frac{\rho_{\alpha}(\omega)}{\hbar} = \frac{\langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle}{t^{2}} \Big( \rho_{\alpha}^{(1)}(\omega) + \rho_{\alpha}^{(2)}(\omega) \Big);$$
(5.74)

тут запроваджено спектральну густину  $\rho_{\alpha}(\hbar\omega)$ , розраховану на одиничний інтервал енергії;

$$\rho_{\alpha}^{(1,2)}(\omega) = \rho_0(x_0) \left| \frac{\hbar\omega - h}{\langle \sigma_{\alpha}^z \rangle \langle \sigma_{\beta}^z \rangle} \right| \frac{\hbar\omega - h + \delta_{\alpha}}{\hbar\omega - h},$$
(5.75)  
$$\alpha, \beta = A, B, \ \alpha \neq \beta,$$

причому  $\rho_{\alpha}^{(1)}(\omega)$  стосується області  $\hbar \omega > h$ , а  $\rho_{\alpha}^{(2)}(\omega)$  — області  $\hbar \omega < h$ .

Розглянемо межі, в яких змінюються енергії  $\varepsilon_1(x)$  і  $\varepsilon_2(x)$  зонного спектру бозонів в області значень аргумента  $0 \leq x \leq 9$ . Для визначеності візьмемо  $\delta > 0$ . Можливі такі випадки:

1.  $\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle > 0.$ 

Ця нерівність виконується, якщо  $h_A > 0$ ,  $h_B > 0$  (h > 0) або  $h_A < 0$ ,  $h_B < 0$  (h < 0)  $(h_A = h + \delta, h_B = h - \delta)$ . Спектральна густина  $\rho_{\alpha}(\hbar\omega)$  відмінна від нуля, якщо

$$h - \sqrt{\delta^2 + 9\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle t^2} \leqslant \hbar \omega \leqslant h - \delta$$
(5.76)

та

$$h + \delta \leqslant \hbar \omega \leqslant h + \sqrt{\delta^2 + 9 \langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle t^2}.$$
(5.77)

Межі зон даються максимальним і мінімальним значенням енергій  $\varepsilon_2(x)$  і  $\varepsilon_1(x)$ , відповідно. При цьому

$$\min \varepsilon_1 = \varepsilon_1 (x = 0) \equiv h + \delta,$$
  
$$\max \varepsilon_2 = \varepsilon_2 (x = 0) \equiv h - \delta.$$
 (5.78)

Дані значення енергій визначають щілину в спектрі (ширина щілини  $\Delta \varepsilon = 2\delta$ ). Система є в нормальній фазі, якщо для додатних енергій  $h_A$  і  $h_B$  хімічний потенціал  $\mu$  розташований під нижнім краєм зони  $\varepsilon_2(x)$ , а для від'ємних енергій — над верхнім краєм зони  $\varepsilon_1(x)$ . Повинні виконуватись умови

$$\min \varepsilon_2 = \varepsilon_2(x=9) \equiv h - \sqrt{\delta^2 + 9\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle t^2} > 0$$

у першому із цих випадків та

$$\max \varepsilon_1 = \varepsilon_1(x=9) \equiv h + \sqrt{\delta^2 + 9\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle t^2} < 0$$

— у другому (у нашій моделі енергія бозонів завжди відраховується від рівня хімічного потенціалу).

2. 
$$\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle < 0.$$

При  $\delta > 0$  така нерівність має місце, коли  $h_A > 0, h_B < 0$  (h > 0 або h < 0). Межі зон визначаються тепер нерівностями

$$h - \delta \leqslant \hbar \omega \leqslant h - \sqrt{\delta^2 - 9 |\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle |t^2}$$
(5.79)

та

$$h + \sqrt{\delta^2 - 9 |\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle | t^2} \leqslant \hbar \omega \leqslant h + \delta.$$
(5.80)

Щілина в спектрі є обмежена значеннями енергії

$$\min \varepsilon_1 = \varepsilon_1(x=9) = h + \sqrt{\delta^2 - 9|\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle|t^2} > 0,$$
  
$$\max \varepsilon_2 = \varepsilon_2(x=9) = h - \sqrt{\delta^2 - 9|\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle|t^2} < 0$$
(5.81)

і ширина щілини складає  $\Delta \varepsilon = 2\sqrt{\delta^2 - 9|\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle|t^2}$ . Хімічний потенціал перебуває у щілині при виконанні вказаних нерівностей. Сама ж щілина тут зникає при  $\delta = \pm 3t\sqrt{|\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle|}$ .

Поведінка функцій  $\rho_{\alpha}(\hbar\omega)$  на краях зон визначається як функцією розподілу  $\rho_0(x_0)$ , де аргумент  $x_0$  змінюється з частотою, так і повним множником, що є біля  $\rho_0(x_0)$ . При наближенні до країв зон, у тому числі при  $x_0 \to 0$  (що відповідає граничному переходу  $\hbar\omega \to h \pm \delta$ ), функція  $\rho_0(x_0)$  прямує до скінченного значення, яке дорівнює  $\frac{1}{\pi\sqrt{3}}$ . Це випливає з формули (5.70), оскільки у цій границі  $Z_1(X_0)/Z_0(X_0) \to 0, \sqrt{Z_0(x_0)} \to \frac{\sqrt{3}}{2}, F(\pi/2, 0) = \frac{\pi}{2}$ .

З другого боку,

$$\hbar\omega - h + \delta_{\alpha} \to \begin{cases} 1, & \hbar\omega \to h + \delta_{\alpha}, \\ 0, & \hbar\omega \to h - \delta_{\alpha}; \end{cases}$$

і тому

$$\rho_A(\hbar\omega) \to \begin{cases} \frac{2}{t^2} \frac{\delta}{|\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle|} \langle \sigma_A^z \rangle \frac{1}{\pi\sqrt{3}}, & \hbar\omega \to h + \delta, \\ 0, & \hbar\omega \to h - \delta; \end{cases}$$

$$\rho_B(\hbar\omega) \to \begin{cases} 0, & \hbar\omega \to h + \delta, \\ \frac{2}{t^2} \frac{\delta}{|\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle|} \langle \sigma_B^z \rangle \frac{1}{\pi\sqrt{3}}, & \hbar\omega \to h - \delta. \end{cases}$$
(5.82)

Розкладаючи у ряди функції  $Z_0(x), Z_1(x), F(\pi/2, m)$  при малих значеннях аргумента, можна переконатись, що при невеликих відхиленнях від точок, де  $\rho_{A,B} = 0$ , ці функції наростають зі зміною частоти за лінійним законом. У всіх інших випадках функції  $\rho_A(\hbar\omega)$  і  $\rho_B(\hbar\omega)$  на краях зон стають рівними нулю стрибкоподібно.

Числові розрахунки, проведені за формулою (5.75) при врахуванні виразів (5.45) для середніх  $\langle \sigma_A^z \rangle$ ,  $\langle \sigma_B^z \rangle$ , підтверджують таку топологію спектральних густин. Зокрема, у вищезгаданому випадку (1), коли хімічний потенціал перебуває під або над обома зонами, спектральна густина з одного боку щілини має стрибок, а з другого — наростає плавно. Якщо хімічний потенціал є в щілині, то спектральна густина має стрибки з обох боків. Загальною і відомою для моделі Бозе–Хаббарда властивістю є те, що в області  $\hbar \omega < 0$  (нижче рівня хімічного потенціалу) спектральні густини  $\rho_A$  і  $\rho_B$  від'ємні, а в області  $\hbar \omega > 0$  (вище рівня  $\mu$ ) вони є додатними.



Рис. 5.12. Закони дисперсії бозонних збуджень у гексагональній ґратці (а), (б) та частотна залежність одночастинкової спектральної густини станів  $\rho(\omega)$  (в) у випадку  $\delta = 0$  та одночастинкової енергії  $\varepsilon = 0.5$ . Одночастинкову спектральну густину станів отримано для температур  $\beta = 10, 4, 2$  ( $\langle n_{\alpha} \rangle = \frac{1}{2} - \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle$ :  $\langle n_{\alpha} \rangle_{\beta=10} = 0.0066$ ,  $\langle n_{\alpha} \rangle_{\beta=4} = 0.1192$ ,  $\langle n_{\alpha} \rangle_{\beta=2} = 0.2689$ ).

Для гексагональної ґратки типу графену у випадку, коли глибини потенціальних ям однакові ( $\varepsilon_A = \varepsilon_B$ ), маємо безщілинний спектр ( $\Delta \varepsilon = 0$ ) бозонних збуджень. На рис. 5.12(a),(б) зображено зміну ширини енергетичної зони у спектрі із зміною температури: в міру пониження температури ширина зони збільшується і досягає максимуму при температурі фазового переходу у стан із бозе конденсатом. Дві вітки спектру дотикаються у кутах зони Бріллюена в точках Дірака K', K.

Закон дисперсії бозонних збуджень для іншого перерізу енергетичної поверхні спектру вздовж осі  $q_y$  в межах першої зони Бріллюена (компонента  $q_x = 0$ ) зображено на рис. 5.12(б). Тут дві вітки спектру розходяться на краю зони Бріллюена. Для даного випадку  $\delta = 0$  ( $\varepsilon_A = \varepsilon_B = 0.5$ ) отримано одночастинкову спектральну густину (рис. 5.12(в)) для деяких температур. В околі точок Дірака енергетичний спектр (рис. 5.12(а)) змінюється за лінійним законом.

У випадку різних глибин потенціальних ям ( $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$ ) на краю зони Бріллюена виникає згадана вище щілина, ширина якої визначається різницею одновузлових енергій. На рис. 5.13(а) зображено енергетичний спектр бозонних збуджень при оберненій температурі  $\beta = 5$ . Тут розглянуто невелику різницю одновузлових енергій  $\delta$ =0.005, 0.05, 0.2 ( $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B > 0$ ). Величина щілини  $\Delta \varepsilon$  у спектрі дорівнює  $2\delta$  ( $\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle > 0$ ), а її межами є  $\hbar \omega_{1,2} = h \pm \delta$ . Для спектру бозонних збуджень, розміщеного над рівнем хімічного потенціалу  $\mu$ , отримуємо додатні значення спектральних густин (рис. 5.12(б), 5.13(б)), а у випадку, коли зони розташовані під рівнем  $\mu$ , спектральні густини від'ємні. Крайні значення частот, які обмежують область, де  $\rho_{\alpha}(\hbar\omega) \neq 0$ , дорівнюють  $\hbar \omega_{3,4} = h \pm \sqrt{\delta^2 + \langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle J^2(0)}$ .

У випадку, коли рівень хімічного потенціалу заходить між зони (див. рис. 5.14(а) при тій же температурі  $\beta = 5$ ), отримуємо суттєво іншу поведінку енергетичного спектру бозонних збуджень. Екстремуми віток спектру при  $\mathbf{q} = 0$ звернені у напрямку рівня хімічного потенціалу  $\mu$ . Від'ємні значення одночастинкової спектральної густини ( $\rho(\hbar\omega) < 0$ ) відповідають нижній зоні, розміщеній під рівнем хімічного потенціалу  $\mu$ , а додатні — верхній зоні (рис. 5.14(б),(в)).

З фазової діаграми (T, h) (рис. 5.10) видно, що у точці фазового переходу між NO і SF-фазами, де відбувається розділення на дві області SF-фази, відповідає критичне значення щілини у спектрі бозонних збуджень  $\Delta(kT_c) = 2\delta_c = 1$ 



Рис. 5.13. Закони дисперсії  $\varepsilon(\mathbf{q})$  для NO-фази для значень  $\delta = 0.005, 0.05, 0.2$  при  $\beta = 5$  (а). Рівень хімічного потенціалу ( $\mu = 0$ ) розміщено нижче зонного спектру (пунктирна лінія). Частотну залежність одночастинкової спектральної густини для підґраток A, B наведено для значень  $\delta = 0.2, 0.05$  при  $\beta = 5$  (б).

(в одиницях J(0)). На рис. 5.15(а) для  $\delta = 0.5$ , проілюстровано поведінку енергетичного спектру бозонних збуджень при різних температурах у випадку, коли рівень хімічного потенціалу лежить у центрі зони. При температурі  $\beta = 100$  (що практично відповідає абсолютному нулю температури) дві вітки спектру практично дотикаються у центрі зони при ( $\mathbf{q} = 0$ ); це відповідає точці фазового переходу (NO  $\rightarrow$  SF) для  $\delta = 0.5$ ,  $\beta_c \rightarrow \infty$ . Середнє число заповнення бозе частинкою вузла підґратки A  $\langle n_A \rangle = 0$ , в той час як для підґратки В  $\langle n_B \rangle = 1$ . Також показано, який вигляд має одночастинкова спектральна густина станів на вузлі A для значень  $\beta = 1, 10$  і близько критичної точки при  $\beta = 100 (kT_c \simeq 0)$ ), (рис. 5.15(б)–(г)).





Рис. 5.14. Закони дисперсії для NO-фази при різних значеннях напіврізниці одночастинкових енергій  $\delta = 0.35, 0.45, 0.55$  (а) та одночастинкові спектральні густини станів для двох підґраток: A — (б), B — (в) для значень  $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ , вказаних на рисунку. Наведено середнє число заповнення вузлів у елементарній комірці  $\langle n_{\alpha} \rangle, \alpha = A, B$ . Пунктирна лінія вказує розташування рівня хімічного потенціалу ( $\mu = 0$ ).

Характер перебудови частотної залежності одночастинкової спектральної густини станів залежно від розташування рівня хімічного потенціалу якісно узго-



Рис. 5.15. Закони дисперсії  $\varepsilon(\mathbf{q})$  ( $\delta = 0.5$ ) для температур  $\beta = 1, 10, 100$  (значення критичної температури  $kT_c = 0$ ) у NO-фазі наведено на рисунку (а); одночастинкову спектральна густина станів  $\rho_A(\omega)$  для підґратки А зображено на рисунках (б), (в), (г). Нижні рисунки (в), (г) для спектральної густини станів подано для кращої ілюстрації частотної залежності  $\rho_A(\omega)$  в (б). Рівень хімічного потенціалу розміщено у середині енергетичної щілини.

джується із результатами розрахунків методом точної діагоналізації для моделі одновимірного ланцюжка, де розглядалися перестрибування жорстких бозонів на сусідні вузли [150], і отримувалися від'ємні значення одночастинкових спектральних густин для енергій, розташованих нижче рівня хімічного потенціалу.

## 5.7. Спектр збуджень в надплинній фазі

У нормальній фазі

$$\sin \vartheta_{\alpha} = 0, \quad E_{\alpha} = h_{\alpha}, \quad \langle \sigma_{n\alpha}^{z} \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{\beta h_{\alpha}}{2}, \qquad (5.83)$$

У випадку SF фази внутрішні поля  $E_{\alpha}$  і кути  $\vartheta_{\alpha}$  визначаються із системи рівнянь [134]

$$\sin^2 \vartheta_{\alpha} = \frac{\langle \sigma_{\alpha}^z \rangle^2 \langle \sigma_{\beta}^z \rangle^2 J^4(0) - h_{\alpha}^2 h_{\beta}^2}{\langle \sigma_{\alpha}^z \rangle^2 J^2(0) [h_{\alpha}^2 + \langle \sigma_{\beta}^z \rangle^2 J^2(0)]},$$
$$\langle \sigma_{\alpha}^z \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{th} \frac{\beta E_{\alpha}}{2}, \qquad (5.84)$$

$$E_{\alpha} = \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle J(0) \frac{\sqrt{h_{\alpha}^{2} + \langle \sigma_{\beta}^{z} \rangle^{2} J^{2}(0)}}{\sqrt{h_{\beta}^{2} + \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle^{2} J^{2}(0)}},$$

а перехід з однієї фази в другу відбувається при виконанні співвідношення (5.61), яке визначає межі областей, в яких існують NO та SF фази (див. відповідну фазову діаграму на рис. 5.10).

Двочасова функція Ґріна

$$\langle\langle b_{l\alpha}|b_{n\beta}^{+}\rangle\rangle = \langle\langle S_{l\alpha}^{+}|S_{n\beta}^{-}\rangle\rangle \equiv G_{l\alpha,n\beta}^{+-}, \qquad (5.85)$$

за допомогою якої можна отримати бозонний спектр, була знайдена в [134, 210, 211] методом рівнянь руху у наближенні хаотичних фаз. Для її фур'є-образу у імпульсно-частотному представленні отримано вираз

$$\langle \langle S_{\rm A}^{+} | S_{\rm A}^{-} \rangle \rangle_{q,w} = \frac{\hbar}{2\pi} \langle \sigma_{\rm A}^{z} \rangle P_{q}^{\rm A} \left[ (\hbar^{2} \omega^{2} - E_{\rm A}^{2}) (\hbar^{2} \omega^{2} - E_{\rm B}^{2}) - 2M_{q} \hbar^{2} \omega^{2} - 2N_{q} E_{\rm A} E_{\rm B} + M_{q}^{2} \right]^{-1}, \qquad (5.86)$$

де чисельник функції Ґріна

$$P_q^{\rm A}(\hbar\omega) = \left[ E_{\rm A} \left( \cos^2 \vartheta_{\rm A} + 1 \right) + 2\hbar\omega \cos \vartheta_{\rm A} \right] \\ \times \left( \hbar^2 \omega^2 - E_{\rm B}^2 \right) - 2\hbar\omega M_q \cos \vartheta_{\rm A} + \tilde{\Phi}_q^{\rm A} E_{\rm B}$$
(5.87)

і введено такі позначення

$$M_{q} = \Phi_{q} \cos \vartheta_{A} \cos \vartheta_{B}, \quad N_{q} = \frac{1}{2} \Phi_{q} \left( 1 + \cos^{2} \vartheta_{A} \cos^{2} \vartheta_{B} \right),$$
$$\tilde{\Phi}_{q}^{A} = \Phi_{q} \cos^{2} \vartheta_{A} \left( 1 + \cos^{2} \vartheta_{B} \right), \quad \Phi_{q} = \langle \sigma_{A}^{z} \rangle \langle \sigma_{B}^{z} \rangle J^{2}(q); \quad (5.88)$$

тут

$$J(\mathbf{q}) = t \left[ e^{iq_y a} + 2e^{-iq_y a} \cos\left(q_x \frac{\sqrt{3}a}{2}\right) \right], \qquad J(0) = 3t$$
(5.89)

(а — віддаль між найближчими сусідами у гексагональній ґратці).

Спектр збуджень бозонів у SF фазі складається з чотирьох попарно симетричних гілок

$$\varepsilon_{1,2}^{(SF)}(\mathbf{q}) = \pm \left(P_q + Q_q\right)^{1/2}, \qquad \varepsilon_{3,4}^{(SF)}(\mathbf{q}) = \pm \left(P_q - Q_q\right)^{1/2}, \qquad (5.90)$$

де

$$P_{q} = \frac{1}{2} \left( E_{\rm A}^{2} + E_{\rm B}^{2} \right) + M_{q} ,$$
  

$$Q_{q} = \left[ \frac{1}{4} \left( E_{\rm A}^{2} - E_{\rm B}^{2} \right)^{2} + 2N_{q}E_{\rm A}E_{\rm B} + M_{q} \left( E_{\rm A}^{2} + E_{\rm B}^{2} \right) \right]^{1/2} .$$
(5.91)

У порівнянні з нормальною фазою, де згідно з [134]

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{q}) = h \pm \sqrt{\delta^2 + \langle \sigma_{\mathbf{A}}^z \rangle \langle \sigma_{\mathbf{B}}^z \rangle |J(\mathbf{q})|^2}, \qquad (5.92)$$

кількість гілок у спектрі у даному випадку є вдвічі більшою. Подвоєння типу дзеркального відбиття відносно рівня хімічного потенціалу настає в момент фазового



Рис. 5.16. Форма гілок спектру та їх відповідність між NO-фазою (штриховані лінії) і SF-фазою (суцільні лінії) для випадків, коли хімпотенціал перебуває між зонами у NO-фазі (зліва; h = 0.6 у NO-фазі й h = 0.7 у SF-фазі) та під ними (справа; h = 0.9 у SF-фазі й h = 1.0 у NO-фазі). Значення інших параметрів:  $\delta = 0.8$ ,  $\Theta = 0.05$ . Тут і на наступних рисунках відлік енергії ведеться від рівня хімічного потенціалу і вимірюється в одиницях J(0).



Рис. 5.17. Поява точок Дірака при  $\delta = 0$  і розходження гілок на краях зони Бріллюена та зміна поведінки гілок в центрі зони Бріллюена при зростанні  $\delta$  (h = 0.3 y SF-фазі й h = 0.5 y NO-фазі;  $\Theta = 0.2$ ).

переходу, коли при зміні параметрів моделі ( $\mu$ ,  $\delta$ , чи T) край однієї з підзон (5.92) доторкається до рівня  $\mu$ . Таку ситуацію проілюстровано на рис. 5.16 і рис. 5.17 для випадків, коли спочатку (у NO фазі) хімпотенціал перебуває між підзонами або під ними. У другому з них, коли відсутня щілина у спектрі NO фази (тобто при  $\delta = 0$ ), на краю зони Бріллюена існують діраківські точки з лінійним законом дисперсії. Вони є аналогом таких точок в електронному зонному спектрі графену (див., наприклад, [135]). Кількість діраківських точок подвоюється після переходу до SF фази. Нові точки цього типу з'являються в області від'ємних енергій, якщо у NO фазі бозонна зона розташована над рівнем хімічного потенціалу, або в області додатних енергій при її розташуванні над рівнем  $\mu$  (див. рис. 5.17).

Зазначимо, що коли хімпотенціал  $\mu$  є між підзонами (для цього потрібно, щоб  $\delta \neq 0$ ), спектр перебудовується і діраківські точки зникають. Ситуація, коли хімпотенціал є в безпосередньому околі діраківських точок або на них накладає-
ться, у випадку жорстких бозонів не реалізується (за винятком областей поблизу критичних точок, які на фазовій діаграмі на рис. 5.10 є точками максимумів кривих рівноваги фаз).

У SF фазі дві центральні підзони завжди доторкаються в точці  $\mathbf{q} = 0$  на рівні хімічного потенціалу. В цьому околі їх закон дисперсії лінійний, і в такому сенсі вони відповідають збудженням боголюбівського типу у взаємодіючому бозегазі, які існують при наявності бозе-конденсату [136].

# 5.8. Спектральна густина $ho_{lpha}(\omega)$ у надплинній фазі

Функцію спектральної густини для одночастинкових бозонних збуджень, розраховану на один вузол ґратки, ми тут означимо як

$$\rho_{\alpha}(\omega) = -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} \operatorname{Im} \langle \langle b_{\alpha} | b_{\alpha}^{+} \rangle \rangle_{\mathbf{q},\omega+i\varepsilon}$$
$$= -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{q}} \operatorname{Im} \langle \langle S_{\alpha}^{+} | S_{\alpha}^{-} \rangle \rangle_{\mathbf{q},\omega+i\varepsilon}.$$
(5.93)

Виходячи з формули (5.86) та застосовуючи розклад на прості дроби, можна записати функцію  $\rho_{\alpha}(\omega)$  наступним чином:

$$\rho_{\alpha}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{q} \langle \sigma_{\alpha}^{z} \rangle \sum_{i=1}^{4} A_{i}^{\alpha}(\mathbf{q}) \delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_{i}(\mathbf{q})}{\hbar}\right), \qquad (5.94)$$

де

$$A_{1,2}^{\alpha}(\mathbf{q}) = \frac{P_q^{\alpha} \left(\hbar\omega = \varepsilon_{1,2}(\mathbf{q})\right)}{4Q_q \varepsilon_{1,2}(\mathbf{q})},$$
  

$$A_{3,4}^{\alpha}(\mathbf{q}) = -\frac{P_q^{\alpha} \left(\hbar\omega = \varepsilon_{3,4}(\mathbf{q})\right)}{4Q_q \varepsilon_{3,4}(\mathbf{q})}.$$
(5.95)

Обчислення суми за хвильовим вектором здійснюємо згідно процедури

$$\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}} \Phi(|J(\mathbf{q})|^2) = \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}} \Phi(t^2|\gamma_q|^2)$$
$$= \int dx \rho_0(x) \Phi(t^2 x), \qquad (5.96)$$

де

$$|\gamma_{\mathbf{q}}|^{2} = 1 + 4\cos\left(q_{x}\frac{a\sqrt{3}}{2}\right)\cos\left(q_{y}\frac{3}{2}a\right) + 4\cos^{2}\left(q_{x}\frac{q\sqrt{3}}{2}\right),$$

а  $\rho_0(x) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \delta(x - |\gamma_{\mathbf{q}}|^2)$  — допоміжна функція, що характеризує розподіл за квадратом енергії і пов'язана з зонною густиною станів  $g(\mathcal{E})$  для ґратки графену наступним співвідношенням

$$\rho_0(x) = \frac{1}{2\sqrt{x}} g(\sqrt{x}).$$
 (5.97)

Функція  $g(\mathcal{E})$  має вигляд

$$g(\mathcal{E}) = \frac{2}{\pi^2} \frac{|\mathcal{E}|}{\sqrt{Z_0}} F\left(\frac{\pi}{2}, \sqrt{\frac{Z_1}{Z_0}}\right),$$

$$Z_0 = \begin{cases} (1+|\mathcal{E}|)^2 - \frac{1}{4} (|\mathcal{E}|^2 - 1)^2, & |\mathcal{E}| \leq 1, \\ 4|\mathcal{E}|, & 1 \leq |\mathcal{E}| \leq 3, \end{cases}$$

$$Z_{1} = \begin{cases} 4|\mathcal{E}|, & |\mathcal{E}| \leq 1, \\ (1+|\mathcal{E}|)^{2} - \frac{1}{4}(|\mathcal{E}|^{2} - 1)^{2}, & 1 \leq |\mathcal{E}| \leq 3, \end{cases}$$
(5.98)

де  $F(\pi/2, y)$  — повний еліптичний інтеграл першого роду (див. [137, 138]).

Для б-функції у формулі (5.94) використовуємо представлення

$$\delta\left(\omega - \frac{\varepsilon_i(x)}{\hbar}\right) = \delta(x - \tilde{x}_i)2\hbar|\varepsilon_i| \left| b + \frac{d}{2(\hbar^2\omega^2 - a - b\tilde{x}_i)} \right|^{-1}, \quad (5.99)$$

де  $\varepsilon_i(x) = \varepsilon_i(q) \big|_{|\gamma_q|^2 \to x}$ ,  $\tilde{x}_i$  — корінь рівняння  $\hbar \omega = \varepsilon_i(x)$ . Запроваджено також позначення

$$a = (E_A^2 + E_B^2)/2,$$
  

$$b = \langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle \cos \vartheta_A \cos \vartheta_B t^2 \equiv m \cos \vartheta_A \cos \vartheta_B,$$
  

$$d = m \left( E_A + E_B \cos \vartheta_A \cos \vartheta_B \right) \left( E_B + E_A \cos \vartheta_A \cos \vartheta_B \right).$$
(5.100)

В результаті для спектральної густини  $\rho_A(\hbar\omega) = \rho_A(\omega)/\hbar$ , що характеризує розподіл за енергією, отримуємо

$$\rho_A(\hbar\omega) = \sum_{i=1}^4 \rho_0(\tilde{x}_i) \langle \sigma_A^z \rangle \frac{k + l\tilde{x}_i}{|2b(\hbar^2\omega^2 - a - b\tilde{x}_i) + d|} \cdot (-1)^{i-1}, \qquad (5.101)$$

$$k = \left[ E_A(\cos^2\vartheta_A + 1) + 2\hbar\omega\cos\vartheta_A \right] (\hbar^2\omega^2 - E_B^2),$$

$$l = m\cos^2\vartheta_A \left[ (1 + \cos^2\vartheta_B) E_B - 2\hbar\omega\cos\vartheta_B \right]. \qquad (5.102)$$

Вираз для  $\rho_B(\hbar\omega)$  отримуємо з наведеного заміною індексів  $A \rightleftharpoons B$ .

З використанням формули (5.101) проведено числові розрахунки і отримано криві  $\rho_A(\hbar\omega)$ , які описують частотну залежність спектральної густини для підґратки A. На рис. 5.18–5.20 проілюстровано отримані результати для різних



Рис. 5.18. Структура спектральної густини  $\rho_A(\omega)$  в SF-фазі: загальний вигляд (вгорі ліворуч) та збільшені зображення для трьох діапазонів значень енергії збуджень  $\hbar\omega$ , де спектральна густина відмінна від нуля (вгорі праворуч та внизу; вага різних підзон відрізняється на порядки). Залежності отримано при таких значеннях параметрів:  $J(0) = 1, \delta = 0.8, h = 0.7, \Theta = 0.05$ .

значень параметрів  $h, \delta$  і температури (як і раніше, енергетичні величини подано в одиницях J(0)).

Спільною рисою отриманих графіків є зміна знаку функції  $\rho_A(\omega)$  при проходженні через точку  $\omega = 0$ . При  $\omega < 0$  (нижче рівня хімічного потенціалу) спектральна густина від'ємна, а при  $\omega > 0$  (вище рівня  $\mu$ ) — додатна. Додаткові підзони, що виникають у SF фазі, мають спочатку набагато меншу вагу і їх спектральна густина може відрізнятись навіть на кілька порядків від значень  $\rho_A$  для



Рис. 5.19. Спектр (лівий стовпчик) і спектральна густина  $\rho_A(\omega)$  (центральний та правий стовпчики) в NO- і SF-фазах при зміні енергії *h*. Інші параметри зафіксовано з такими значеннями:  $J(0) = 1, \delta = 0.8, \Theta = 0.05$ .

підзон, що існують у NO фазі (див. рис. 5.18). При заглибленні хімпотенціалу у підзону, в якій він перебуває (цьому відповідає зміна параметра h рис. 5.19), відбувається перерозподіл інтенсивності додатної і від'ємної гілок функції  $\rho_A$ . Криві дисперсії  $\varepsilon_i(\mathbf{q})$  зазнають при цьому незначних змін.

На рис. 5.20 показано перебудову спектральної густини  $\rho_A(\hbar\omega)$  при пере-



Рис. 5.20. Спектр (лівий стовпчик) і спектральна густина  $\rho_A(\omega)$  (правий стовпчик) в NO- і SF-фазах для  $\delta = 0$  при зміні енергії *h*. Інші параметри зафіксовано з такими значеннями:  $J(0) = 1, \Theta = 0.2$ .

міщенні хімічного потенціалу в межах зони у випадку  $\delta = 0$ . Зона тут є нерозщепленою (щілина відсутня) і в спектрі існують діраківські точки. У SF фазі в порівнянні з нормальною їх кількість подвоюється. На спектральній густині  $\rho_A$  це проявляється у появі додаткових проміжних точок, де  $\rho_A(\hbar\omega)$  дорівнює нулеві (в околі цих точок її залежність від частоти апроксимується лінійною функцією).

## 5.9. Висновки

В рамках двозонної моделі Бозе–Хаббарда з переносом частинок лише у збудженій зоні виявлено нестійкість, пов'язану з переходом у фазу з бозеконденсатом, який відбувається при енергіях збудження  $\delta < |t'_0|$  (де  $|t'_0|$  — параметр перескоку частинок). У границі жорстких бозонів зафіксовано зворотній хід спінодалей в області додатних значень хімічного потенціалу. Встановлено, що рід фазового переходу у цьому випадку змінюється на перший і повернення до нормальної фази насправді не відбувається. Переходи першого роду існують і при від'ємній енергії  $\delta$  (за умови  $\delta > \delta_{crit} \approx -0.12|t'_0|$ ). При  $\mu < 0$  фазовий перехід залишається переважно переходом другого роду. Аналіз ходу параметра порядку бозе-конденсату й побудовані фазові ( $\Theta, \mu$ ) і ( $|t'_0|, \mu$ ) діаграми дозволив встановити локалізацію трикритичних точок і знайти умови, при яких для фіксованої концентрації частинок наступає розшарування на нормальну фазу і фазу з бозеконденсатом.

При використанні температурних  $\Phi\Gamma$  для моделі Бозе-Хаббарда в границі жорстких бозонів у НХФ вдається отримати неергодичний внесок у розподіл частинок в збудженому стані за імпульсами. Цей вклад відмінний від нуля лише у SF фазі. Неергодичний внесок (що формується статичними флуктуаціями густини) суттєво наростає і стає співмірним з ергодичною частиною в SF-фазі біля трикритичної точки (у якій  $\partial n/\partial \mu \to \infty$ ).

Отримані динамічні характеристики моделі базуються на використанні середніх, знайдених у НСП. Як видно з рис. 5.7, розраховані в НХФ середні дещо відрізняються від них. Самоузгоджений розрахунок за допомогою температурних функцій Гріна вимагає виразів для статсуми та термодинамічних потенціалів, що отримуються підсумовуванням діаграмних рядів, які містять замкнуті цикли. При цьому змін зазнають не лише динамічні (розподіл за імпульсами, густини станів), а і термодинамічні (значення середніх, вигляд фазових діаграм) характеристики системи.

На основі моделі жорстких бозонів розраховано енергетичний спектр бозонних збуджень та одночастинкові спектральні густини для плоскої гексагональної ґратки типу графену.

Розглянуто особливості форми зонного спектру та спектральної густини у нормальній фазі (NO) в залежності від розташування рівня хімічного потенціалу, різниці між локальними енергіями частинок у підґратках та температури.

Проаналізовано умови появи щілини у зонному спектрі: у випадку жорстких бозонів, коли частинки описуються статистикою Паулі, виникає температурно залежна щілина (на відміну від електронів у ґратках типу графену).

Щілина у спектрі існує:

- на краю зони Бріллюена (рівень хімічного потенціалу розташований нижче (вище) енергетичних зон), Δε = 2δ;
- при **q** = 0 (рівень хімічного потенціалу розташований між енергетичними зонами),  $\Delta \varepsilon = 2\sqrt{\delta^2 |\langle \sigma_A^z \rangle \langle \sigma_B^z \rangle |J^2(0)}.$

У першому із цих випадків щілина зникає при  $\delta = 0$  і з'являються діраківські точки з лінійним законом дисперсії в точках K, K' зони Бріллюена.

У другому випадку щілина зникає при T = 0, h = 0 і  $\delta = \frac{1}{2}J(0)$  ( $\delta = \frac{1}{2}$ в одиницях J(0)). Тут також з'являється лінійний спектр діраківського вигляду  $(\varepsilon_{\mathbf{q}} \sim \frac{J(0)}{2\sqrt{2}}aq).$ 

Вигляд спектральних густин відповідає загальним критеріям: ці густини від'ємні в області  $\omega < 0$  і додатні при  $\omega > 0$ . Специфіка гексагональної структури ґратки проявляється в наявності логарифмічних сингулярностей у кривих  $\rho_{\alpha}(\hbar\omega)$ для кожної із зон, та у стрибкоподібному обертанні в нуль на краях спектру (за винятком точок  $\hbar\omega = h - \delta_{\alpha}$ , де густина прямує до нуля за лінійним законом). Результати нашого дослідження можуть скласти основу опису термодинаміки бозе-атомів у гексагональних оптичних ґратках та подальшого вивчення їх динаміки (до експериментальних засобів, що дозволяють безпосередньо виявляти особливості енергетичного спектру та спектральних густин ультрахолодних атомів у такого типу системах, належать брегівська міжзонна спектроскопія та брегівська спектроскопія з імпульсним розділенням [212, 213]). Для повного розв'язання задачі необхідно розглянути ще випадок SF-фази (коли присутній бозеконденсат). На відміну від нормальної фази, у SF-фазі хімічний потенціал перебуває у межах однієї з енергетичних зон. Внаслідок цього відбувається значна перебудова бозонного спектру, пов'язана з появою додаткових підзон [151, 214, 215].

Проведені розрахунки законів дисперсії  $\varepsilon_i(\mathbf{q})$  і спектральних густин  $\rho_\alpha(\hbar\omega)$ виявили основні особливості структури зонного спектру жорстких бозонів у двовимірній ґратці типу графену. Описано зміни у їх спектральних характеристиках при переході від NO до SF фази. Показано, що вигляд функцій  $\rho_\alpha(\hbar\omega)$  ( $\alpha = A, B$ ) набагато чутливіший до значень енергетичних параметрів системи, у тому числі до розташування хімічного потенціалу бозонів, аніж законів дисперсії  $\varepsilon_i(\mathbf{q})$  у бозонних зонах.

Встановлено, що у випадку ґратки з енергетично еквівалентними підґратками (при  $\delta = 0$ ) діраківські точки у спектрі зберігаються при переході до SF фази, а їх кількість подвоюється. Хімічний потенціал бозонів залишається в загальному випадку поза околом діраківських точок і не може на них накладатись.

Отримані результати можуть скласти основу подальшого дослідження термодинамічних властивостей системи бозе-частинок у гексагональній ґратці із структурою типу графену.

## РОЗДІЛ 6

# БОЗЕ-КОНДЕНСАЦІЯ ТА/АБО МОДУЛЯЦІЯ «ЗМІЩЕНЬ» У ДВОСТАНОВІЙ МОДЕЛІ БОЗЕ–ХАББАРДА

### 6.1. Модель

Гамільтоніан системи жорстких бозонів на ґратці при врахуванні лише двох найнижчих локальних рівнів, розділених енергетичним проміжком  $\delta$  ( $\delta > 0$ ), можна записати у вигляді

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}'', \tag{6.1}$$

де

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

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

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij} \hat{x}_i \hat{x}_j \tag{6.2}$$

 – гамільтоніан взаємодії між зміщеннями частинок від їх рівноважних положень у різних потенціальних мінімумах,

$$\hat{H}'' = -h\sum_{i}\hat{x}_i \tag{6.3}$$

— гамільтоніан взаємодії із зовнішнім полем, спряженим до зміщень. Тут

$$\hat{x}_i = d(c_i^+ b_i + b_i^+ c_i), \tag{6.4}$$

де d — матричний елемент оператора координати між основним та збудженим станами;  $b_i$  ( $b_i^+$ ) та  $c_i$  ( $c_i^+$ ) — бозе-оператори, що відносяться до таких станів, відповідно.

Надалі наш розгляд проводимо у границі  $t'_{ij} \rightarrow 0$ , що відповідає моделі з перенесенням по основних станах. До такого випадку можна звести задачу про динаміку бозе-частинок та бозе- конденсацію у ґратці (рис. 6.1), утвореній подвійними потенціальними ямами (див. Додаток В).

Вважаємо, що у кожній потенціальній ямі може бути не більше одного бозона. Це обмежує базис локальних станів  $|n_i^b, n_i^c\rangle$  до трьох:  $|0\rangle = |00\rangle$ ,  $|1\rangle = |10\rangle$ ,  $|2\rangle = |01\rangle$  [16]. У цьому випадку у представленні через оператори Хаббарда

$$b_{i} = X_{i}^{01}, \quad c_{i} = X_{i}^{02}, \quad \hat{x}_{i} = d\left(X_{i}^{21} + X_{i}^{12}\right);$$
  
$$b_{i}^{+}b_{i} = X_{i}^{11}, \quad c_{i}^{+}c_{i} = X_{i}^{22}$$
(6.5)



Рис. 6.1. Взаємодії бозонів у ґратці з подвійними локальними мінімумами.

і, в результаті,

$$\hat{H} = \sum_{ij} t'_{ij} X_i^{10} X_j^{01} - \mu \sum_i X_i^{11} + (\delta - \mu) \sum_i X_i^{22} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij} d^2 \left( X_i^{21} + X_i^{12} \right) \left( X_j^{21} + X_j^{12} \right) - hd \sum_i \left( X_i^{21} + X_i^{12} \right).$$
(6.6)

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

$$\sum_{ij} t_{ij} X_i^{10} X_j^{01} \to t(0) \xi \sum_i \left( X_i^{10} + X_i^{01} \right) - N t(0) \xi^2, \tag{6.7}$$

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

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi_{ij} \hat{X}_i \hat{X}_j \to \rho \Phi(0) d \sum_i \left( X_i^{12} + X_i^{21} \right) - \frac{N}{2} \Phi(0) \rho^2, \qquad (6.8)$$

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

У цьому наближенні

$$\hat{H}_{\rm MF} = \sum_{i} \hat{H}_{i} - Nt(0)\xi^{2} - \frac{N}{2}\Phi(0)\rho^{2}, \qquad (6.9)$$

де

$$\hat{H}_{i} = t(0)\xi \left(X_{i}^{10} + X_{i}^{01}\right) - \mu X_{i}^{11} + (\delta - \mu)X_{i}^{22} + \rho \Phi(0)d \left(X_{i}^{12} + X_{i}^{21}\right) - hd \left(X_{i}^{12} + X_{i}^{21}\right).$$
(6.10)

Енергії локальних бозонів станів визначаються тепер власними значеннями  $\lambda_{\alpha}$  матриці

$$||\hat{H}_i|| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & t(0)\xi \\ 0 & -\mu & (\rho\Phi(0) - h)d \\ t(0)\xi & (\rho\Phi(0) - h)d & \delta - \mu \end{pmatrix}.$$
 (6.11)

Відповідно, термодинамічний потенціал моделі запишеться як

$$\Omega/N = -t(0)\xi^2 - \frac{1}{2}\Phi(0)\rho^2 - \Theta \ln\left(e^{-\beta\lambda_1} + e^{-\beta\lambda_2} + e^{-\beta\lambda_3}\right).$$
 (6.12)

Параметри порядку  $\xi$  та  $\rho$  мають визначатись з умов самоузгодження

$$\frac{\partial \Omega/N}{\partial \xi} = 0, \quad \frac{\partial \Omega/N}{\partial \rho} = 0, \tag{6.13}$$

та відповідати абсолютному мінімуму потенціалу  $\Omega$  при заданих значеннях хімпотенціалу  $\mu$  та поля h.

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

## 6.2. Фаза з $\rho \neq 0$

Розв'язок системи рівнянь (6.13) з  $\rho \neq 0$  і  $\xi = 0$  описує фазу із спонтанним однорідним зміщенням частинок. У випадку ґратки з локальнии потенціалами у вигляді подвійних потенціальних ям цьому відповідає стан з асиметричною заселеністю позицій у ямах (типу однорідного дипольного впорядкування). При  $\xi = 0$  власними значеннями матриці (6.11) є

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_{2,3} = \frac{\delta}{2} - \mu \pm \sqrt{\delta^2/4 + B^2},$$
(6.14)

де  $B = d(\rho \Phi(0) - h).$ 

Термодинамічний потенціал записується у вигляді

$$\Omega/N = \frac{1}{2}\Phi(0)\rho^2 - \Theta \ln\left[1 + 2\operatorname{ch}\beta\sqrt{\delta^2/4 + B^2}\mathrm{e}^{-\beta(\delta/2 - \mu)}\right],\tag{6.15}$$

а для параметра  $\rho$  отримується за допомогою другої з умов (6.13) рівняння

$$\rho = -\frac{2\operatorname{sh}\beta R \cdot \mathrm{e}^{-\beta(\delta/2-\mu)}}{1+2\operatorname{ch}\beta R \cdot \mathrm{e}^{-\beta(\delta/2-\mu)}} \cdot \frac{Bd}{R},\tag{6.16}$$

де запроваджено позначення  $R = \sqrt{\delta^2/4 + B^2}.$ 

За наявності поля h рівняння (6.16) не має нульового розв'язку  $\rho = 0$ . Він існує лише при h = 0; у цьому випадку ненульові розв'язки визначаються з рівняння

$$1 = -\frac{2 \operatorname{sh} \beta R_0 \cdot \mathrm{e}^{-\beta(\delta/2-\mu)}}{1 + 2 \operatorname{ch} \beta R_0 \cdot \mathrm{e}^{-\beta(\delta/2-\mu)}} \cdot \frac{d^2 \Phi(0)}{R_0}, \qquad (6.17)$$

де  $R_0 = \sqrt{\delta^2/4 + d^2 \Phi^2(0)\rho^2}.$ 

Як видно, це рівняння може мати розв'язки для  $\rho$  лише при  $\Phi(0) < 0$ . Якщо ж  $\Phi(0) > 0$ , то однорідне впорядкування зміщень  $\langle \hat{x}_0 \rangle$  змінюється на модульоване. Справді, як показано в Додатку Г, при взаємодії лише найближчих сусідів та модуляції з подвоєнням періоду ґратки (коли  $\langle \hat{x}_i \rangle$  дорівнює + $\rho$  або – $\rho$  для першої або другої підґраток, відповідно) рівняння, аналогічне до (6.17) має інший знак з правої сторони.

Цей факт дозволяє розглядати єдине рівняння

$$1 = \frac{2 \operatorname{sh} \beta R_0 \cdot \mathrm{e}^{-\beta(\delta/2-\mu)}}{1 + 2 \operatorname{ch} \beta R_0 \cdot \mathrm{e}^{-\beta(\delta/2-\mu)}} \cdot \frac{d^2 |\Phi(0)|}{R_0}, \qquad (6.18)$$

яке стосується обох випадків.

Розв'язки рівняння (6.18) отримуються числовим методом. Серед них слід відібрати ті, що відповідають абсолютному мінімуму функції (6.15). У границі нульової температури завдання спрощується і таке дослідження можна провести аналітично.

#### 6.2.1. Випадок T = 0

При температурі абсолютного нуля тільки основний стан системи дає внесок у термодинамічний потенціал. Залежно від співвідношень між параметрами моделі основними можуть бути лише одновузлові стани з енергіями  $\lambda_1$  та  $\lambda_3$ . У першому з цих випадків

$$\Omega/N = -\frac{1}{2}\Phi(0)\rho^2 + \lambda_1 = -\frac{1}{2}\Phi(0)\rho^2$$
(6.19)

і з умов (6.13) випливає, що  $\rho = 0$ . Це фаза без зміщень, і більше того—без частинок.

Коли ж основним є стан  $\lambda_3$ ,

$$\Omega/N = -\frac{1}{2}\Phi(0)\rho^2 + \delta/2 - \mu - \sqrt{\delta^2/4 + B^2};$$
(6.20)

для параметра  $\rho$ , виходячи з (6.13), маємо рівняння

$$\rho = -\frac{Bd}{\sqrt{\delta^2/4 + B^2}};\tag{6.21}$$

Після заміни  $\Phi(0) = -|\Phi(0)|$  (для  $\Phi(0) < 0)$  це рівняння можна записати у вигляді

$$\rho = \frac{\bar{B}d}{\sqrt{\delta^2/4 + \bar{B}^2}};\tag{6.22}$$

де  $\bar{B} = d(\rho | \Phi(0) | + h)$ . Згідно із зазначеним вище, воно охоплює і випадок  $\Phi(0) > 0$ .

Врешті, при певних умовах може наступати зміна основного стану. Виходячи із співвідношення  $\lambda_1 = \lambda_3$ , знаходимо, що це відбувається при

$$\rho = \frac{\sqrt{\mu(\mu - \delta)}}{|\Phi(0)|d} - \frac{h}{|\Phi(0)|}.$$
(6.23)

З формули (6.22) випливає, що  $\rho \to \pm d$  при  $h \to \pm \infty$ , відповідно. З другого боку, з розв'язку рівняння (6.22) відносно h

$$h = \frac{\delta}{2d} \cdot \frac{\rho}{\sqrt{d^2 - \rho^2}} - \rho |\Phi(0)| \tag{6.24}$$

видно, що при  $ho \ll d$ 

$$h \approx \left(\frac{\delta}{2d^2} - |\Phi(0)|\right)\rho. \tag{6.25}$$

Звідси випливає, що залежність  $\rho$  від h має S-подібний характер при

$$\delta/2 < d^2 |\Phi(0)| \equiv W, \tag{6.26}$$

що є умовою існування при h = 0 спонтанного значення

$$\rho_0^s = d\sqrt{1 - \frac{\delta^2}{4W^2}},\tag{6.27}$$

яке можна отримати з (6.22). Воно описує стан з однорідним або модульованим (залежно від знаку  $\Phi(0)$ ) зміщенням бозе-частинок, що знаходяться у вузлах ґратки. Важливо, що  $\rho_0^s$  не залежить від хімічного потенціалу бозонів.

Таким чином, є дві фази, у яких при T = 0 може перебувати система: 1) фаза з  $\rho = 0$  (коли основним є стан з енергією  $\lambda_1$ ); 2) фаза з  $\rho = \rho_0^s$  (основний стан має енергію  $\lambda_3$ ). Перехід між ними можна описати, дослідивши поведінку термодинамічного потенціалу  $\Omega$  при зміні  $\mu$ , коли виконується умова  $\lambda_1 = \lambda_3$ .

Підставимо значення  $\rho$  (формула (6.23)), що випливає з цієї умови, у вираз

$$\Omega/N = +\frac{1}{2}|\Phi(0)|\rho^2 + \lambda_1 = -\frac{1}{2}|\Phi(0)|\rho^2 + \lambda_3.$$
(6.28)

Як результат, отримаємо

$$\Omega/N = \frac{1}{2|\Phi(0)|} \left[ \frac{\sqrt{\mu(\mu - \delta)}}{d} + h \right]^2.$$
 (6.29)

Зокрема, при h = 0

$$\Omega/N = \frac{\mu(\mu - \delta)}{2W}.$$
(6.30)

Графіки функцій

$$\Omega/N\big|_{\lambda_1,h=0} = 0, \tag{6.31a}$$

$$\Omega/N\big|_{\lambda_3,h=0} = -\frac{(W-\delta/2)^2}{2W} - \mu, \tag{6.31b}$$

$$\Omega/N\big|_{\lambda_1=\lambda_3,\,h=0} = \frac{\mu(\mu-\delta)}{2W} \tag{6.31c}$$

наведено на рис. 6.2 в об'єднаному вигляді. Видно структуру типу «риб'ячого хвоста», що вказує на перехід 1-го роду між фазами  $\rho = 0$  (гілка (6.31a)) та  $\rho \neq 0$  (гілка (6.31b)). Гілка (6.31c) описує нестійкі стани. Точками абсолютної нестійкості першої з них є  $\mu = 0$ , а другої —  $\mu = \delta/2 - W$ . Фазовий перехід відбувається при

$$\mu = \mu_1 \equiv -\frac{1}{2W} \left( W - \frac{\delta}{2} \right)^2. \tag{6.32}$$

Залежність параметра порядку  $\rho \equiv \tilde{\rho}d$  від хімічного потенціалу бозонів, що



Рис. 6.2. Залежність термодинамічного потенціалу  $\Omega/N$  від хімічного потенціалу бозонів  $\mu$  при T = 0 і t(0) = 0 в області переходу до фази  $\rho \neq 0$ . Точка  $\mu = \mu_1$  відповідає фазовому переходу першого роду. Тут і на наступних рисунках суцільна лінія позначає стійкі стани, штрихова — метастабільні.

описується при h = 0 формулами

$$\tilde{\rho} = 0, \tag{6.33a}$$

$$\tilde{\rho} = \sqrt{1 - \delta^2} \tag{6.33b}$$

$$\tilde{\rho} = \sqrt{1 - \frac{\delta^2}{4W^2}},\tag{6.33b}$$



Рис. 6.3. Залежність параметра порядку  $\rho$  від хімічного потенціалу бозонів  $\mu$  при T = 0 і t(0) = 0 в околі переходу до фази  $\rho \neq 0$ .

$$\tilde{\rho} = \frac{\sqrt{\mu(\mu - \delta)}}{W} \tag{6.33c}$$

представлено на рис. 6.3. У точці  $\mu = \mu_1$  має місце стрибок зі значення  $\tilde{\rho} = 0$  до значення  $\tilde{\rho} = \rho_0^s/d$ .

Цей фазовий перехід супроводжується також стрибком концентрації бозонів  $\bar{n}_B = -\partial(\Omega/N)/\partial\mu$ , при якому  $\bar{n}_B$  змінюється при рості  $\mu$  від  $\bar{n}_B = 0$  до  $\bar{n}_B = 1$ ; це випливає з формул (6.19) і (6.20). Фаза з  $\rho = 0$  — це стан з відсутніми бозонами.

#### 6.2.2. Випадок $T \neq 0$

Наведене вище стосувалося температури абсолютного нуля. При  $T \neq 0$  треба виходити з рівнянь (6.16) чи (6.18) та загального виразу для термодинамічного потенціалу  $\Omega$  (6.15) і проводити розрахунки числовим способом. Очевидним фактом є зменшення спонтанного (при h = 0) значення параметра порядку  $\rho$  при рості температури. Перехід до нормальної фази відбувається при цьому шляхом



Рис. 6.4. Фазова діаграма  $(T, \mu)$  при переході до фази  $\rho \neq 0$ . Суцільна лінія позначає переходи першого роду, штрихова — другого роду, пунктирна лінія — спінодаль.

фазового переходу 2-го роду. Його температура визначається з рівняння

$$1 = \frac{2\operatorname{sh}\frac{\beta\delta}{2}\mathrm{e}^{-\beta(\delta/2-\mu)}}{1+2\operatorname{ch}\frac{\beta\delta}{2}\mathrm{e}^{-\beta(\delta/2-\mu)}} \cdot \frac{2W}{\delta},\tag{6.34}$$

яке випливає з (6.18) при граничному переході  $\rho \to 0$ .

Фазову діаграму  $(T, \mu)$ , а також залежності  $\Omega$  і  $\rho$  від  $\mu$  при різних температурах, подано, відповідно, на рис. 6.4 та 6.5. Проілюстровано область існування фази з  $\rho \neq 0$  при певному співвідношенні між параметром W, що описує вза-



Рис. 6.5. Залежність термодинамічного потенціалу  $\Omega/N$  і параметра порядку  $\rho$  від хімічного потенціалу бозонів  $\mu$  при  $T \neq 0$  (t(0) = 0). Величини, що мають розмірність енергії, подано в одиницях W.

ємодію між зміщеннями бозонів, та енергією  $\delta$  переходів бозонів у збуджений стан на окремому вузлі ґратки. На рис. 6.4 зображено також лінію спінодалі, на якій нормальна фаза стає абсолютно нестійкою (спінодаль визначається умовою  $(\partial \rho / \partial \mu)|_{\rho=0} = \infty$ ).

## 6.3. Фаза $\xi \neq 0$

Розглянемо тепер перехід від нормальної фази до фази з бозе-конденсатом (з  $\xi \neq 0$ ) у моделі (6.1) (де перенесення бозонів відбувається по основному стану), вважаючи, що він відбувається незалежно від переходу з параметром порядку  $\rho$ . Це має місце, очевидно, при відсутності взаємодії зміщень  $\Phi_{ij}$ . Для ненульових значень  $\Phi_{ij}$  така ситуація також можлива; відповідний критерій буде сформульовано нижче.

Виділимо частину гамільтоніана, яка відповідає за конденсацію. У наближенні середнього поля та при  $\rho = 0$  і h = 0 одновузловий спектр бозонів для  $\xi$ -фази має згідно з (6.10), (6.11) вигляд

$$z_{1,2} = -\frac{\mu}{2} \pm \sqrt{\mu^2/4 + t^2(0)\xi^2},$$
  

$$z_3 = \delta - \mu.$$
(6.35)

Термодинамічний потенціал Ω записується у цьому випадку як

$$\Omega/N = -t(0)\xi^2 - \Theta \ln\left(e^{-\beta(\delta-\mu)} + e^{\frac{\beta\mu}{2}} \cdot ch \,\beta \sqrt{\frac{\mu^2}{4} + t^2(0)\xi^2}\right). \tag{6.36}$$

Відповідно, виходячи з умови рівноваги (6.13), отримуємо наступне рівняння для параметра порядку бозе-конденсату

$$\xi = -\frac{\operatorname{sh}\beta\sqrt{\mu^2/4 + t^2(0)\xi^2}}{\mathrm{e}^{-\beta\delta}\mathrm{e}^{\beta\mu/2} + 2\operatorname{ch}\beta\sqrt{\mu^2/4 + t^2(0)\xi^2}} \cdot \frac{t(0)\xi}{\sqrt{\mu^2/4 + t^2(0)\xi^2}}.$$
(6.37)

Дане рівняння відоме для двостанової моделі. У подібній формі воно було отримане в [16] у випадку перенесення бозе-частинок по збуджених станах (що відповідає у нашому розгляді іншому знаку параметра  $\delta$ ). Рівняння (6.37) має ненульові розв'язки при t(0) < 0. Як показано в [16], при  $\delta > 0$  фазові переходи до фази з бозе-конденсатом є у границі  $T \to 0$  другого роду. Це видно також з аналізу основного стану системи бозонів; при будь-яких значеннях  $\mu$  енергетично найнижчим є рівень  $z_2$ . Термодинамічний потенціал дається виразом

$$\Omega/N = |t(0)|\xi^2 - \mu/2 - \sqrt{\mu^2/4 + t^2(0)\xi^2}, \qquad (6.38)$$

а рівняння для ненульового  $\xi$  зводиться до

$$1 = \frac{|t(0)|}{2\sqrt{\mu^2/4 + t^2(0)\xi^2}}.$$
(6.39)

Звідси

$$\xi = \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{\mu^2}{t^2(0)}}.$$
(6.40)

Даний результат показує, що фаза  $\xi \neq 0$  існує в області  $-|t(0)| < \mu < |t(0)|.$ 

Підставляючи (6.40) у вираз для термодинамічного потенціалу, отримаємо

$$\Omega/N = \begin{cases} 0, & \mu < -|t(0)|; \\ -\mu, & \mu > |t(0)|; \\ -\frac{1}{4|t_0|}(\mu + |t(0)|)^2, & -|t(0)| < \mu < |t(0)|. \end{cases}$$
(6.41)

Похідна  $\frac{\partial}{\partial \mu}(\Omega/N) = -\bar{n}_B$ , яка визначає концентрацію бозонів, змінюється неперервно в точках  $\mu = \pm |t(0)|$ . Це підтверджує, що переходи до фази  $\xi \neq 0$  є 2-го роду (при T = 0). Графіки залежностей  $\Omega/N$  та  $\bar{n}_B$  від  $\mu$  подано на рис. 6.6 і 6.7.

Зауважимо, що при  $T \neq 0$  внаслідок часткового заселення збудженого стану рід фазового переходу до фази з  $\xi \neq 0$  може змінюватись з 2-го на 1-ий. Така ситуація має місце при невеликих енергіях збудження  $\delta$  та при проміжних температурах (більш детально це описано в [16]).

#### 6.4. Повні фазові діаграми

Встановлені в попередніх параграфах умови реалізації при T = 0 фаз  $\xi \neq 0$ чи  $\rho \neq 0$  отримані в припущенні, що існування однієї з фаз виключає появу іншої. Формально, для першої з них це виконується при  $\Phi_{ij} = 0$ , а для другої —



Рис. 6.6. Залежність термодинамічного потенціалу  $\Omega/N$  від хімічного потенціалу бозонів  $\mu$  в околі переходу до фази  $\xi \neq 0$  при T = 0 ( $\Phi_{ij} = 0$ ).



Рис. 6.7. Залежність концентрації бозонів  $\bar{n}_{\rm B}$  від хімічного потенціалу бозонів  $\mu$  в околі переходу до фази  $\xi \neq 0$  при T = 0 ( $\Phi_{ij} = 0$ ).

при  $t_{ij} = 0$ . Коли ж обидва параметри  $\Phi_{ij}$  і  $t_{ij}$ , відмінні від нуля, може мати місце конкуренція між згаданими фазами у випадку накладання областей, що їм відповідають. Щоб дослідити це питання, потрібно розглянути поведінку повного термодинамічного потенціалу  $\Omega$ .

Як показують числові розрахунки, проведені виходячи з виразу (6.12) з використанням власних значень матриці (6.11) і рівнянь самоузгодження (6.13), термодинамічно вигідними залишаються окремі фази  $\xi$  і  $\rho$ ; фаза, де одночасно  $\xi \neq 0$  та  $\rho \neq 0$ , є нестійкою. Тим самим, області їх існування та умови, при яких відбувається перехід з однієї фази в іншу, можна встановити шляхом порівняння відповідних термодинамічних потенціалів.

При *T* = 0 це вдасться здійснити аналітично, використовуючи формули (6.31) і (6.41). Графіки цих функцій суміщено на рис. 6.8 і виділено два випадки. Перший з них (рис. 6.8(a)) реалізується при

$$\frac{W}{2}\left(1-\frac{\delta}{2W}\right)^2 > |t(0)|. \tag{6.42}$$

Тут фазовий перехід до фази  $\rho$  при зростанні  $\mu$  відбувається раніше, ніж була б можливою поява бозе-конденсату. Станові з  $\xi \neq 0$  відповідає гілка  $\Omega_{\xi}$  з більшим значенням  $\Omega$ , ніж для стану  $\rho \neq 0$  (гілка  $\Omega_{\rho}$ ), і фаза  $\xi$  не виникає. Тим самим, тут існують дві фази: (1) нормальна ( $\rho = 0$  і  $\xi = 0$ ) при  $\mu < \mu_1$ ; (2) фаза з  $\rho \neq 0$ при  $\mu > \mu_1$  ( $\mu_1 = -W(1 - \delta/2W)^2/2$ ).

Другий випадок, коли виконується обернена нерівність до (6.42), відповідає великим значенням параметра бозонного перенесення |t(0)|. Як видно з рис. 6.8(b), мінімальні значення потенціалу  $\Omega$  досягаються на трьох гілках: (1)  $\mu < -|t(0)| -$ гілка  $\Omega_0 = 0$ , нормальна фаза; (2)  $-|t(0)| < \mu < \mu^* -$ гілка  $\Omega_{\xi}$ , фаза  $\xi \neq 0$ ; (3)  $\mu > \mu^* -$ гілка  $\Omega_{\rho}$ , фаза  $\rho \neq 0$ . Точка  $\mu^*$  відповідає перетину гілок  $\Omega_{\xi}$  і



Рис. 6.8. Термодинамічні потенціали  $\Omega_{\rho}$  (формула (6.31)) і  $\Omega_{\xi}$  (формула (6.41)) як функції хімічного потенціалу бозонів  $\mu$  при T = 0. Зліва: випадок безпосереднього переходу з нормальної фази до фази  $\rho \neq 0$  (виконується нерівність (6.42)). Справа: випадок, коли існує проміжна фаза  $\xi \neq 0$ (виконується нерівність, обернена до (6.42)).

 $\Omega_{\rho}$  і визначається з рівняння

$$-\frac{1}{4|t(0)|}\left(\mu+|t(0)|\right)^2 = -\frac{(W-\delta/2)^2}{2W} - \mu,$$
(6.43)

що дає

$$\mu^* = -|t(0)| - \sqrt{\frac{2|t(0)|}{W}} \left(W - \delta/2\right), \qquad (6.44)$$

У цьому випадку фаза з бозе-конденсатом існує як проміжна зліва від фази  $\rho \neq 0$ . Фазовий перехід до фази  $\xi$  в точці  $\mu = -|t(0)|$  є 2-го роду, а перехід мід фазами  $\xi$ і  $\rho$  при  $\mu = \mu^*$  є першого роду. Подібно до цього, коли виконується, умова (6.42) і фаза з бозе-конденсатом відсутня, перехід до фази  $\rho$  також є 1-го роду.

Поведінку бозонної концентрації  $\bar{n}_B$  в області цих фазових переходів представлено на рис. 6.9(a) і 6.9(b). При переході 1-го роду до фази  $\rho$  має місце стрибкоподібна зміна  $\bar{n}_B$ , а в області фази  $\xi$  з бозе-конденсатом  $\bar{n}_B$  змінюється лінійно. Така залежність від  $\mu$  при T = 0 є характерною для надплинної фази в моделі Бозе–Хаббарда [110, 216].

Наведені результати стосуються абсолютного нуля температури. При  $T \neq 0$ , як показують числові розрахунки, фаза  $\xi$  залишається проміжною і в цьому випадку. Як видно з фазових діаграм  $(T, \mu)$ , побудованих при різних значеннях параметра |t(0)| (рис. 6.10), при зменшенні |t(0)| її область звужується. Понижується також максимальна температура, при якій ця область існує. Якщо  $|t_0| < |t_0|_{\rm cr}$ , фаза з бозе-конденсатом відсутня ( $|t_0|_{\rm cr} \approx 0.2$  при T = 0.1,  $\delta = -0.9$ , W = 0.8;



Рис. 6.9. Концентрація бозонів  $\bar{n}_{\rm B}$  як функція хімічного потенціалу бозонів  $\mu$  при T = 0. Випадки зліва і справа відповідають поданим на рис. 6.8.





Рис. 6.10. Фазові діаграми  $(T, \mu)$ . Показано області існування нормальної фази та фаз  $\xi \neq 0$  і  $\rho \neq 0$  при різних значеннях |t(0)| ( $\delta = 0.9, W = 0.8$ ). Позначення ліній  $\Phi\Pi$ — такі, як на рис. 6.4.

див. рис. 6.11, де подано діаграму  $(|t_0|, \mu)$ .

Перехід з фази  $\xi$  до фази  $\rho$  є 1-го роду і при  $T \neq 0$ . Для невеликих значень



Рис. 6.11. Фазова діаграма ( $|t(0)|, \mu$ ) при фіксованій температурі ( $T = 0.1, \delta = 0.9, W = 0.8$ ). Позначення ліній ФП — такі ж, як на рис. 6.4.

|t(0)| таким є також перехід між нормальною і  $\rho$  фазами, однак при підвищенні температури рід його змінюється з 1-го на 2-ий (рис. 6.10). Для достатньо великих |t(0)| цей перехід є 2-го роду починаючи з потрійної точки, де у рівновазі між собою перебувають усі три фази.

### 6.5. Висновки

Дослідження термодинаміки ґраткової бозе-системи, проведене в рамках двостанової моделі жорстких бозонів, показує, що міжвузлова взаємодія, яка виникає при зміщеннях частинок з їх рівноважних положень у ґратці, може приводити до спонтанного порущення симетрії і появи фази з однорідним або просторово модульованим зміщенням. Матричні елементи зміщень пов'язані з переходами бозонів між основним і збудженим коливним станом і тому згадані впорядкування зміщень є аналогом дипольних впорядкувань у сегнетоелектричних кристалах. У областях значень хімічного потенціалу бозонів, де їх концентрація не є цілочисельною і змінюється, міжвузлове перенесення частинок приводить до нестійкості щодо появи бозе-конденсату. Конкуренція між цим ефектом і тенденцією до «заморожування» зміщень проявляється на формі фазових діаграм, які визначають області існування нормальної фази, фази із спонтанним зміщенням ( $\rho \neq 0$ ) та фази з бозе-конденсатом ( $\xi \neq 0$ ). Числовий аналіз рівноважних станів та умов їх стійкості не виявив фази з ненульовими значеннями обох параметрів порядку  $\rho$  і  $\xi$  (такий стан відповідав би фазі «суперсолід», відомій із досліджень фазових переходів у оптичних ґратках з бозе-атомами, виконаних на основі простої моделі Бозе–Хаббарда).

При застосуванні до оптичних ґраток наш модельний розгляд має безпосереднє відношення до ґратки, утвореної системою локальних подвійних потенціальних ям. У цьому випадку визначальним є внесок, пов'язаний із перестрибуванням між вузлами, при якому частинки не покидають основного коливного стану. «Заморожене» зміщення, коли  $\rho \neq 0$ , відповідає у даному випадку локалізації в одному із двох потенціальних мінімумах у ямі. Така ситуація є аналогічною до картини впорядкувань протонів на водневих зв'язках у Н-зв'язаних сегнетоелектричних кристалах. Відмінність, однак, полягає в тому, що у таких кристалах число протонів фіксоване (один протон на зв'язок). Винятком є кристали з т. зв. суперпротонними (суперіонними) фазами, у яких число віртуальних Н-зв'язків перевищує кількість протонів і середня заселеність на зв'язок є дробовою ( $\bar{n}_i < 1$ ). У цьому відношенні наша модель могла б бути застосованою до опису, крім впорядкованих, ще й фаз із суперпротонною провідністю, які існують при температурах вищих за температури, при яких реалізуються впорядковані фази з цілочисельним заповненням водневих зв'язків. Можливість такої ситуації ілюструє рис. 6.10. Це питання, однак, потребує окремого і більш детального розгляду.

## РОЗДІЛ 7

# ПОЛЬОВІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНІ ЕФЕКТИ У СКЛАДНИХ СЕГНЕТОАКТИВНИХ СПОЛУКАХ

# 7.1. Термодинаміка квантової ґраткової системи з локальними багатоямними потенціалами: дипольне впорядкування та деформаційні ефекти у деформовній моделі Блюма–Емері–Гріффітса

#### 7.1.1. Модель

Запишемо гамільтоніан  $\hat{H}$  для ґраткової моделі, де на кожному вузлі можливі три стани  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ , і  $|3\rangle$  (з відповідними енергіями  $E_1$ ,  $E_2$  and  $E_3$ ). В представленні операторів Хаббарда ( $X_i^{\alpha\beta} = |i, \alpha\rangle\langle i, \beta|$ ) маємо

$$\hat{H} = \sum_{i} \hat{H}_i + \hat{H}', \qquad (7.1)$$

де одновузлова частина рівна

$$\hat{H}_i = \sum_{\alpha=1}^3 E_\alpha X_i^{\alpha\alpha}.$$
(7.2)

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



Рис. 7.1. Триямний локальний потенціал і означення енергетичного параметра  $E_0$ . локальним дипольним моментом) і  $n_i$  (визначає заселеність бокових мінімумів)

$$S_i^z = \frac{1}{2} (X_i^{33} - X_i^{22}), \qquad n_i = X_i^{33} + X_i^{22}.$$
(7.3)

Тоді одновузловий гамільтоніан матиме вигляд

$$\hat{H}_i = -\frac{h}{2}(X_i^{33} - X_i^{22}) + E_0(X_i^{33} + X_i^{22}) \equiv -hS_i^z + E_0n_i,$$
(7.4)

де h—поле, спряжене до дипольного момента,  $E_0 = E_2^{(0)} - E_1 = E_3^{(0)} - E_1 -$ різниця енергій центральної і бокових конфігурацій при h = 0 (див. рис. 7.1).

Слід звернути увагу, що для кожного вузла ґратки виконується умова  $\sum_{\alpha=1} X_i^{\alpha\alpha} = 1$ . У даному представленні (див. [217]) вклад взаємодії  $\hat{H}'$  у гамільтоніан моделі можна записати в загальній формі

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} n_i n_j, \qquad (7.5)$$

де  $J_{ij}$  і  $K_{ij}$  — параметри, що описують дипольні й квадрупольні парні взаємодії між структурними елементами.

Існує пряма відповідність між запропонованою вище моделлю і моделлю БЕГ. Якщо перейти до S = 1 псевдоспінових операторів  $\tilde{S}_i^z = 2S_i^z = X_i^{33} - X_i^{22}$  та врахувати, що у цьому представленні оператор  $n_i = (\tilde{S}_i^z)^2$  відповідає локальному квадрупольному моменту, то можна виразити повний гамільтоніан (сформований частинами (7.4) і (7.5)) у такій формі

$$\hat{H} = \sum_{i} \left[ -\tilde{h}\tilde{S}_{i}^{z} + E_{0}(\tilde{S}_{i}^{z})^{2} \right] - \frac{1}{2}\sum_{ij}\tilde{J}_{ij}\tilde{S}_{i}^{z}\tilde{S}_{j}^{z} - \frac{1}{2}\sum_{ij}K_{ij}(\tilde{S}_{i}^{z})^{2}(\tilde{S}_{j}^{z})^{2}, \quad (7.6)$$

що є аналогом гамільтоніану для моделі БЕГ з доданками одноіонної анізотропії та дипольної  $(\tilde{J}_{ij})$  і біквадратної квадрупольної  $(K_{ij})$  взаємодій (тут  $\tilde{h} = h/2$ ,  $\tilde{J}_{ij} = J_{ij}/4$ ).

Надалі розглянемо випадок h = 0 і  $K_{ij} = 0$ , враховуючи лише дипольну взаємодію  $J_{ij}$ . Ми припускаємо, що величина енергетичної щілини  $E_0$  може змінюватись. У локально ангармонічних кристалах такий ефект можна досягти, приклавши тиск: як зовнішній, так і внутрішній (спричинений стохіометричним заміщенням атомів). Наприклад, у вищезгаданих кристалах сімейства  $Sn_2P_2S_6$ форма локального триямного потенціалу для іонних груп  $P_2S_6$  змінюється під впливом цих обох чинників (див. *ab-initio* розрахунки [160]). Дослідження цього ефекту поглиблює розуміння механізму переходу в сегнетоелектричний стан.

Щоб врахувати вищеописане явище у рамках моделі БЕГ, слід розглядати (викликану зовнішнім чинником) деформацію кристалічної ґратки як безпосередню причину зміни локальних потенціалів (а, отже, й енергетичної щілини  $E_0$ ). Тому початковий гамільтоніан (7.1) слід доповнити відповідним доданком

$$\hat{H}'' = D \sum_{i} (X_i^{33} + X_i^{22})u + \frac{N}{2}vc_0u^2, \qquad (7.7)$$

беручи до уваги ренормалізацію величини енергетичної щілини  $E_0$  через деформацію

$$E_0 \to \tilde{E}_0 = E_0 + Du \tag{7.8}$$

(де  $u = \Delta V/V$  — відносна зміна об'єму), а також енергію пружної деформації ( $c_0$  — модуль об'ємної пружності, v — об'єм на одну формульну одиницю, N — число структурних елементів, які описуються локальними ангармонічними потенціалами), а D — стала електрон-деформаційної взаємодії.

Рівноважне значення параметра u за наявності взаємодії  $\hat{H}''$  можна отримати з умови термодинамічної рівноваги  $\partial G/\partial u = 0$ , де G—потенціал Гіббса, отриманий з вільної енергії F

$$G = F - Nvu\sigma, \tag{7.9}$$

де  $\sigma$ —механічне напруження. Тут F—характеристична функція від змінних (T, V, N) (у нашому випадку—від (T, u, N)), тоді як потенціал Гіббса G—функція від  $(T, \sigma, N)$ . Оскільки

$$\frac{\partial G}{\partial u} = \frac{\partial F}{\partial u} - Nv\sigma = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial u} \right\rangle - Nv\sigma, \qquad (7.10)$$

рівняння, що зв'язує деформацію u зі зовнішнім механічним напруженням, можна записати так

$$c_0 u + \frac{D}{v} \langle X_i^{33} + X_i^{22} \rangle = \sigma \tag{7.11}$$

припустивши однорідність системи (відсутність модульованого впорядкування).

Умова (7.11) є точним співвідношенням, яке можна вважати узагальненим законом Гука. Згідно з нею роль зовнішнього напруження  $\sigma$  не обмежується деформацією ґратки; воно також вливає на заселеність бокових позицій ( $\bar{n} = \langle X^{22} + X^{33} \rangle$ ) локальних потенціальних ям. Як буде показано нижче, це веде до нелінійної залежності між u і  $\sigma$ , що є особливо важливим у околі фазового переходу до сегнетоелектричного стану.

З іншого боку, в границі  $\sigma = 0$  співвідношення (7.11) описує лінійну залежність між деформацією ґратки й заселеністю бокових позицій (як показано нижче, при D < 0 зростання заселеностей через пониження  $E_0$  полегшує розширення ґратки).

Можна усунути явну залежність гамільтоніану від деформації u, скориставшись рівнянням (7.11):

$$\hat{H} = \sum_{i} \left( E_0 + \frac{D}{c_0} \sigma \right) n_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z - \frac{D^2}{v c_0} \sum_{i} \bar{n} n_i + U, \qquad (7.12)$$

де

$$U = \frac{N}{2c_0}v\sigma^2 - \frac{ND}{c_0}\sigma\bar{n} + \frac{N}{2}\frac{D^2}{vc_0}\bar{n}^2.$$
 (7.13)

Третій доданок у виразі (7.12) відповідає енергії локального квадруполя у середньому полі  $K_{\text{eff}} \bar{n}$ , де константа ефективної квадрупольної взаємодії рівна

$$K_{\text{eff}} = \frac{D^2}{vc_0}.\tag{7.14}$$

Ми вважаємо, що така взаємодія ( $K_{ij}^{\text{eff}} = K_{\text{eff}}$  розповсюджується на довільну відстань  $|\vec{R_i} - \vec{R_j}|$ ) через деформацію ґратки.

Наявність взаємодії  $K_{\text{eff}}$  класифікує запропоновану модель як модифікацію моделі БЕГ (вона перетворювалась би у варіант моделі Блюма–Капеля за умови D = 0 — нехтування взаємодією з деформацією ґратки). Однак, гамільтоніан (7.12) не є цілком еквівалентним гамільтоніану БЕГ з ефективною взаємодією квадруполів. Роль напруження  $\sigma$  не зводиться до появи поля  $(D/c_0)\sigma$ , яке діє безпосередньо на квадруполі. Вона також проявляється в появі ряду додаткових членів у виразі (7.13). Еквівалентність з гамільтоніаном БЕГ досягається лише за відсутності зовнішніх напружень (при  $\sigma = 0$ ).

#### 7.1.2. Термодинаміка в наближенні середнього поля

Модель, яка описується гамільтоніаном

$$\hat{H} = \sum_{i} \hat{H}_{i} + \hat{H}' + \hat{H}'', \qquad (7.15)$$

можна назвати деформовною моделлю БЕГ (дБЕГ). Розглянемо її термодинаміку в наближенні середнього поля (НСП). Базуючись на гамільтоніанах (7.1) і (7.7) та використавши розщеплення  $S_i^z S_j^z \to S_i^z \langle S^z \rangle + \langle S^z \rangle S_j^z - \langle S^z \rangle^2$  (що відповідає нехтуванню вкладу другого порядку  $\delta S_i^z \delta S_j^z$ , де  $\delta S_i^z = S_i^z - \langle S^z \rangle$ ; див. [218]), при  $K_{ij} = 0$  отримуємо

$$\hat{H}_{\rm MF} = \frac{N}{2} J \eta^2 + \frac{N}{2} v c_0 u^2 + \sum_i \tilde{H}_i, \qquad (7.16)$$

де

$$\tilde{H}_i = (H + \tilde{E}_0)X_i^{22} + (-H + \tilde{E}_0)X_i^{33}.$$
(7.17)

Тут  $H = J\eta/2$  (де  $J = \sum_{j} J_{ij}$ ) — ефективне поле, яке діє на диполі,  $\eta = \langle S_i^z \rangle$  параметр дипольного впорядкування, що визначає поляризацію системи. Поряд з деформацією u, «поляризація»  $\eta$  належить до двох самоузгоджених середніх, що визначаються з умови мінімуму вільної енергії (7.9). Відштовхуючись від одночастинкової функції розподілу

$$Z_i = \operatorname{Sp} e^{-\beta \tilde{H}_i} = 1 + 2e^{-\beta \tilde{E}_0} \cosh \beta H, \qquad (7.18)$$

(де  $\beta = 1/\Theta = 1/k_{\rm B}T$ ) отримуємо наступний вираз для вільної енергії

$$F_{\rm MF} = \frac{N}{2} J \eta^2 + \frac{N}{2} v c_0 u^2 - N\Theta \ln \left( 1 + 2e^{-\beta \tilde{E}_0} \cosh \beta H \right).$$
(7.19)

Умови на екстремум потенціалу Гіббса $G_{\rm MF}=F_{\rm MF}-Nvu\sigma$ 

$$\frac{1}{N}\frac{\partial G_{\rm MF}}{\partial \eta} = 0, \qquad \frac{1}{N}\frac{\partial G_{\rm MF}}{\partial u} = 0 \tag{7.20}$$

дають у нашому випадку такі рівняння

$$\eta = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_0} \sinh \beta H}{1 + 2\mathrm{e}^{-\beta \tilde{E}_0} \cosh \beta H},\tag{7.21}$$

$$c_0 u + \frac{D}{v} \frac{2\mathrm{e}^{-\beta E_0} \cosh\beta H}{1 + 2\mathrm{e}^{-\beta \tilde{E}_0} \cosh\beta H} = \sigma.$$
(7.22)

Як видно, друге рівняння співпадає з раніше отриманим співвідношенням (7.11) між деформацією u і механічним напруженням  $\sigma$ , таким чином ставши узагальненням закону Гука.

Розв'язки системи рівнянь (7.21)–(7.22) для самоузгоджених середніх також повинні відповідати абсолютному мінімуму потенціалу Гіббса G. Такі розв'язки описують термодинамічно стійкі стани (на відміну від решти — метастабільних і нестабільних, що теж задовільняють умови (7.20)) при заданому зовнішньому механічному напруженні  $\sigma$ , дозволяючи досліджувати фазові переходи як першого, так і другого роду між різноманітними фазами.

#### 7.1.3. Фазові діаграми для деформовної моделі БЕГ

Вигляд і топологія фазових діаграм для моделі БЕГ (області існування невпорядкованої фази, фази з дипольним впорядкуванням і фаз із різними значеннями середнього квадрупольного моменту) суттєво залежать від числових значень модельних параметрів (див., наприклад, [219, 220], а також [217]). Тому ми зосередимось на конкретному випадку сегнетоелектричних кристалів  $Sn_2P_2S_6$ , обраних з таких міркувань: а) уже існують спроби описати термодинаміку даних сполук у рамках моделі БЕГ [160]; б) опубліковано дані, що ілюструють зміну локального ангармонічного потенціалу для іонних груп  $P_2S_6$  під впливом зовнішнього всестороннього тиску [160, 161].

Ґрунтуючись на відомих даних для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [154, 221], ми підібрали наступні значення для параметрів дБЕГ моделі:  $v = 0.23 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ,  $c_0 = 5 \cdot 10^{11} \text{ ерг/см}^3$ , D = -1.1 eB,  $c_0 v = 71.8 \text{ eB}$ ,  $E_0 = -0.011 \text{ eB}$ ,  $V_{\text{eff}} = 0.017 \text{ eB}$ . Параметр Dрозраховано за означенням  $D = \partial \tilde{E}_0 / \partial u$ , виходячи з приблизного значення похідної  $\partial \tilde{E}_0 / \partial p = -\tilde{E}_0 / \partial \sigma \approx 0.011 \dots 0.025 \text{ eB}/\Gamma\Pi a$  згідно з результатами *ab initio* розрахунків [160] (тут  $p = -\sigma$  — гідростатичний тиск). Значення параметра Jвибрано з міркувань оптимального узгодження критичної температури  $T_c$  при p = 0, розрахованої в рамках моделі, з її експериментально отриманим значенням ( $T_c|_{\text{ехр}} = 337 \text{ K}$ ). Значення  $E_0 = -0.011 \text{ eB}$  відповідає даним, отриманим у роботі [160] за відсутності тиску.

Фазова діаграма  $(T, E_0)$  (ліворуч на рис. 7.2) за відсутності зовнішнього тиску демонструє відоме явище зниження критичної температури  $T_c$  при зменшенні



Рис. 7.2. Залежності температури фазового переходу між сегнетоелектричною (F) і параелектричною (P) фазами (ліворуч) від параметра  $E_0$  (при p = 0) і (праворуч) від величини прикладеного всестороннього тиску p (при  $E_0 = -0.011$  eB) за наступних значень інших параметрів моделі: J = 0.14 eB,  $c_0v = 71.8$  eB, D = -1.1 eB,  $V_{\text{eff}} = 0.017$  eB.

абсолютного значення (у від'ємній області) й наступного зростання (у додатній області) параметра  $E_0$ . При цьому рід фазового переходу змінюється в трикритичній точці ( $E_0|_{\text{TCP}} \approx 0.02 \text{ eB}$ ) з другого на перший з повним придушенням сегнетофази при  $E_0 \ge 0.026 \text{ eB}$ .

Залежність температури фазового переходу між сегнето- і параелектричною фазами ( $F \leftrightarrow P$ ) від всестороннього тиску зображено на рис. 7.2. Значення температур  $T_c(p = 0)$  і  $T_{TCP}$ , як і тиску  $p^*$  (за якого температура фазового переходу зануляється) є достатньо близькими до експериментальних даних ( $T_c|_{calc}(p = 0) = 330$  K,  $T_{TCP}|_{calc} = 203$  K і  $p^*|_{calc} = 1.7$  ГПа, порівняно з  $T_c|_{exp}(p = 0) = 337$  K,  $T_{TCP}|_{exp} = 220$  K і  $p^*|_{exp} = 1.5$  ГПа). Отже, вибір значень параметрів моделі можна вважати вдалим і використовувати його для детальнішого дослідження ефектів, породжених тиском.

Графіки на рис. 7.3 демонструють розраховані залежності параметра деформації *u* від тиску *p* для різних температур (вище й нижче трикритичної точки та майже при  $T = T_{\text{TCP}}$ ). Графіки на рис. 7.4 відображають відповідні залежності від параметра  $\eta$  (який описує спонтанне дипольне впорядкування) від всестороннього зовнішнього тиску (наше дослідження обмежене випадком h = 0). Головною особливістю кривих на рис. 7.3 є стрибок деформації  $\Delta u$  при фазовому переході першого роду з сегнето- (F) у парафазу (P), що супроводжується стиском ґратки. При цьому відносна зміна об'єму  $\Delta V/V$  досягає значення -0.011, що відповідає



Рис. 7.3. Розраховані залежності параметра деформації u від тиску p при різних температурах (174 K, 203 K and 232 K, відповідно); тут і на рис. 7.4, 7.5 і 7.6: J = 0.14 eB,  $c_0v = 71.8$  eB, D = -1.1 eB,  $E_0 = -0.011$  eB,  $V_{\text{eff}} = 0.017$  eB.



Рис. 7.4. Залежності «поляризації»  $\eta$  від тиску p при різних температурах (174 К, 203 К and 232 К, відповідно).

виявленій зміні об'єму елементарної комірки для кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (згідно з [154],  $v_{\text{cell}} \approx 0.457 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  для сегнетофази (T = 293 K) і  $v_{\text{cell}} \approx 0.452 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$  для парафази (T = 358 K)).

У трикритичній точці  $\Delta u \to 0$  і при  $T_c > T_{TCP}$  фазовий перехід стає другого роду, отже стрибок u зникає. Однак, залежність u(p) надалі демонструє видиму особливість в околі точки фазового переходу. Цю особливість краще виражено для відповідної залежності похідної  $\partial u/\partial \sigma = -\partial u/\partial p \equiv \chi$ , яка відповідає об'ємній стисливості. Криві, що демонструють залежність стисливості  $\chi$  від тиску, розраховано з системи рівнянь (7.21)–(7.22) і представлено на рис. 7.5. У трикритичній точці функція  $\chi(p)$  розбігається, а в її околі — демонструє пікоподібну поведінку. Коливання стисливості в області піка досягає значень 0.02–0.04 ГПа<sup>-1</sup>. Експериментальне дослідження поведінки стисливості поблизу трикритичної точки проведено в роботі [222]. Значення  $\chi$  отримано для різних тисків (як з про-



Рис. 7.5. Залежності стисливості  $\chi$  від тиску p при різних температурах (174 К, 203 К and 232 К, відповідно).



Рис. 7.6. Фазова діаграма (T, u) для випадку механічно затиснутого кристала (режим u = const).

ходом через трикритичну точку, так і поблизу неї). В загальному, розрахована нами залежність  $\chi(p)$  демонструє добре узгодження з виміряною в експерименті. Отримано кількісне узгодження теорії з експериментом: межі зміни  $\chi$  (величини піків), а також значення стисливості добре співпадають. Для детальнішого опису експериментальних даних (особливо, при різних температурах), слід враховувати анізотропію кристалів (коли розглядається лінійна стисливість), а також можливість появи неспівмірних фаз.

Представлені вище графіки відповідають так званому механічно вільному кристалу: всесторонній зовнішній тиск p (або механічне напруження  $\sigma$ ) є незалежною змінною з певним значенням (режим  $\sigma = \text{const}$ ). Можна також розглянути випадок механічно затиснутого кристала (режим u = const). Стрибок u при фазовому переході першого роду для вільного кристала відповідає тому ж інтервалу значень u між парафазою і сегнетофазою для затиснутого кристала. Змінюючи температуру в даному режимі, можна побудувати відповідну фазову діаграму (рис. 7.6). Бінодалі, зображені пунктирними лініями, отримано порівнянням потенціалів Гіббса для обох фаз із використанням даних стрибка деформації на лінії переходів першого роду в площині (u, p). При всіх значеннях u і T з проміжної зони (розташованої між областями P і F фаз) відбувається фазове розшарування
на пара- й сегнетофазу за правилом

$$x_{\rm P} = \frac{u - u_{\rm F}}{u_{\rm P} - u_{\rm F}}, \qquad x_{\rm F} = \frac{u_{\rm P} - u}{u_{\rm P} - u_{\rm F}},$$
(7.23)

де  $x_{\rm P,F}$  — відносні частки Р (F) фази,  $u_{\rm P,F}$  — значення деформації u на відповідних межах згаданого інтервалу. Таким чином, кристал розшаровується на фрагменти Р і F фаз із різними напруженнями.

Слід наголосити, що використання наближення середнього поля для опису фазового розшарування дозволяє лише оцінити область значень параметрів моделі, у якій даний ефект матиме місце (навіть для далекосяжних взаємодій, як-от диполь-дипольна). У випадку короткосяжних взаємодій функція F(u) є опуклою, тому краще говорити про область співіснування фаз. Для детальнішого опису слід вийти поза межі наближення середнього поля.

Існування області змішаних фаз при  $T < T_{\text{TCP}}$  уже обговорювалось у роботах [160, 161]. Автори припустили, що поява такого змішаного стану пов'язана з явищами метастабільності в області між спінодалями. Приведені нами вище аргументи доводять, що цей змішаний стан є радше областю співіснування парафази й сегнетофази між бінодалями.

### 7.2. Теорія сегнетової солі: розширений варіант моделі Міцуї

#### 7.2.1. Чотирипідграткова модель: гамільтоніан і термодинаміка

Модель Міцуї, незважаючи на її ефективність при описі поздовжніх діелектричних характеристик сегнетової солі, спрощує дійсну структуру кристалу, наперед визначаючи сегнетоелектричну вісь серед трьох осей другого порядку. Таким чином підхід стає суттєво "одновимірним", чого недостатньо, зокрема, для опису усіх компонент тензора діелектричної проникності кристалу RS. Можливе узагальнення полягає у перетворенні моделі в "тривимірну" і врахуванні усіх чотирьох трансляційно нееквівалентних груп атомів у елементарній комірці (їх позиції взаємно пов'язані елементами точкової групи симетрії кристалу в парафазі [165–



Рис. 7.7. Розташування та орієнтації дипольних моментів (фрагментів структури, здатних впорядковуватися) в елементарній комірці кристалу RS, що породжує загальну поляризацію: порівняння класичної двовимірної двопідґраткової моделі Міцуї [178] (ліворуч) і запропонованого тривимірного чотирипідґраткового підходу [223] (праворуч).

167]). Ці структурні групи є нецентросиметричними. Кожній з них (як цілому) можна приписати ефективний дипольний момент  $\vec{\mu}_i$  (i = 1, ..., 4). Зміни  $\Delta \vec{\mu}_i$  цих дипольних моментів породжують спонтанну поляризацію у сегнетоелектричному стані. Вектори  $\Delta \vec{\mu}_i$  орієнтовані під певними кутами до кристалографічних осей і мають як поздовжні, так і поперечні складові відносно осі a (рис. 7.7).

Для опису цих змін зручно використати сценарій лад-безлад. Подвійні рівноважні позиції атомів можна відтворити ефективною чотирипідгратковою псевдоспіновою моделлю [223]. Вона дозволяє розрахувати діелектричні властивості у довільному напрямку, а також розглянути ефекти, породжені поперечним (прикладеним перпендикулярно до сегнетоосі *a*) електричним полем. Псевдоспіни  $S_{i1}^z, \ldots, S_{i4}^z$  описують зміни ефективних дипольних моментів, спричинені переорієнтацією дипольних моментів елементів гратки:  $\Delta \vec{\mu}_{ik} \equiv \vec{d}_k S_{ik}^z$ . Середні значення  $\langle S^z \rangle = \frac{1}{2}(n_a - n_b)$  пов'язані з різною заселеністю позицій в рамках двомінімумного представлення, описаного векторами  $\Delta \vec{\mu}_{ik}$  (рис. 7.8). Запишемо гамільтоніан моделі у псевдоспіновому представленні:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{k} J_{kk}(i,j) S_{ik}^z S_{jk}^z$$



Рис. 7.8. Розташування векторів  $\Delta \vec{\mu}_{ik}$  (k = 1, ..., 4) в елементарній комірці кристалу RS та деякі можливі впорядкування диполів [223] (проекція на площину XY): (а) високосиметрична фаза (парафаза) — абсолютні значення псевдоспінів однакові в усіх підгратках; (b) сегнетофаза з  $\vec{P}_{\rm S} \parallel X$  — значення псевдоспінів у 1-ій та 2-ій підгратках переважають; (c) вплив поперечного поля — більшими є значення псевдоспінів у підгратках 1 і 3; (d)  $\vec{P}_{\rm S} \parallel X$  в поперечному полі — всі значення різні, однак підгратки 1 і 2 надалі домінують.

$$-\frac{1}{2}\sum_{i,j}\sum_{k\neq l}K_{kl}(i,j)S_{ik}^{z}S_{jl}^{z}$$

$$-\Delta\sum_{i}(S_{i1}^{z}+S_{i2}^{z}-S_{i3}^{z}-S_{i4}^{z})$$

$$-d_{x}E_{x}\sum_{ik}S_{ik}^{z}$$

$$-d_{y}E_{y}\sum_{i}(S_{i1}^{z}-S_{i2}^{z}-S_{i3}^{z}+S_{i4}^{z})$$

$$-d_{z}E_{z}\sum_{i}(S_{i1}^{z}-S_{i2}^{z}+S_{i3}^{z}-S_{i4}^{z}), \qquad (7.24)$$

де  $J_{kk}(i,j)$  і  $K_{kl}(i,j)$  описують між- та внутрішньопідграткові взаємодії. Внутрішнє поле  $\Delta$  відображає асиметрію заселеностей подвійних позицій. Решта членів гамільтоніану описують взаємодію зі складовими  $E_{\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) зовнішнього електричного поля. Гамільтоніан моделі Міцуї у псевдоспіновому представленні [224] має такий вигляд:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{k=1,2} J_{kk}(i,j) S_{ik}^{z} S_{jk}^{z} - \sum_{i,j} K_{12}(i,j) S_{i1}^{z} S_{j2}^{z}$$
$$-\Delta \sum_{i} (S_{i1}^{z} - S_{i2}^{z}) - d_{x} E_{x} \sum_{ik} S_{ik}^{z}.$$
(7.25)

Чотири перших доданки узагальненого виразу (7.24) подібні до їхніх відповідників у класичному формулюванні (7.25). Проте, окрім параметрів порядку вздовж осі a ( $\eta_1$ , що описує сегнетоелектричне впорядкування, та  $\xi$ , що відповідає за антипаралельне впорядкування), існують нові параметри порядку  $\eta_2$  і  $\eta_3$ , пов'язані з впорядкуванням диполів вздовж осей b і c:

$$\xi = \frac{1}{2} (\langle S_1^z \rangle + \langle S_2^z \rangle - \langle S_3^z \rangle - \langle S_4^z \rangle),$$
  

$$\eta_1 = \frac{1}{2} (\langle S_1^z \rangle + \langle S_2^z \rangle + \langle S_3^z \rangle + \langle S_4^z \rangle),$$
  

$$\eta_2 = \frac{1}{2} (\langle S_1^z \rangle - \langle S_2^z \rangle - \langle S_3^z \rangle + \langle S_4^z \rangle),$$
  

$$\eta_3 = \frac{1}{2} (\langle S_1^z \rangle - \langle S_2^z \rangle + \langle S_3^z \rangle - \langle S_4^z \rangle).$$
(7.26)

Розглянувши гамільтоніан (7.24) в НСП, отримаємо наступні рівняння для середніх значень псевдоспінів

$$\langle S_k^z \rangle = \frac{1}{2} \operatorname{th} \left( \frac{1}{2} \beta H_k \right), \qquad k = 1, \dots, 4.$$
 (7.27)

Самоузгоджені внутрішні  $H_k$  поля задаються виразами

$$H_{1,2} = (h_x + \frac{1}{2}\eta_1) + (h - \frac{1}{2}a_1\xi) \pm (h_y - \frac{1}{2}a_2\eta_2) \pm (h_z + \frac{1}{2}a_3\eta_3), H_{3,4} = (h_x + \frac{1}{2}\eta_1) - (h - \frac{1}{2}a_1\xi) \mp (h_y - \frac{1}{2}a_2\eta_2) \pm (h_z + \frac{1}{2}a_3\eta_3),$$
(7.28)

де введено безрозмірні змінні  $h = \Delta/S, h_{\alpha} = d_{\alpha}E_{\alpha}/S, \Theta = k_{\rm B}T/S, \beta = 1/\Theta,$ 

$$a_1 = [(K_{13} + K_{14}) - (J + K_{12})]/S,$$

218

$$a_{2} = [(K_{13} - K_{14}) - (J - K_{12})]/S,$$
  

$$a_{3} = [(K_{13} - K_{14}) + (J - K_{12})]/S,$$
  

$$S = (K_{13} + K_{14}) + (J + K_{12})$$
(7.29)

та симетрійні властивості констант взаємодії. Параметри порядку η<sub>1</sub>, η<sub>2</sub>, η<sub>3</sub> та параметр ξ визначаються з системи рівнянь (7.26–7.28). Термодинамічно стійкими є розв'язки з мінімальними значеннями вільної енергії

$$F/N = \frac{1}{2}(\eta_1^2 - a_1\xi^2 - a_2\eta_2^2 + a_3\eta_3^2) -\Theta \sum_k \ln[2\cosh(\frac{1}{2}\beta H_k)].$$
(7.30)

За відсутності зовнішнього поля розв'язок  $\eta_1 \neq 0$ ,  $\xi \neq 0$ ,  $\eta_2 = \eta_3 = 0$  відповідає сегнетофазі RS. У цьому випадку  $\langle S_1^z \rangle = \langle S_2^z \rangle$ ,  $\langle S_3^z \rangle = \langle S_4^z \rangle$  і чотирипідграткова модель зводиться до моделі Міцуї. Після заміни  $\frac{1}{2}\eta_1 \rightarrow \eta'$ ,  $\frac{1}{2}\xi \rightarrow \xi'$  і  $F/(2N) \rightarrow$ F'/N' в рівняннях (7.26–7.28), можна отримати ті ж формули, що й у класичному випадку. Відмінні від нуля значення  $\eta_2$  чи  $\eta_3$  індукуються в парафазі відповідними складовими зовнішнього поля. У сегнетофазі параметри  $\eta_2$  і  $\eta_3$  взаємозв'язані. Приклавши електричне поле вздовж осі b ( $h_y \neq 0$ ,  $\eta_2 \neq 0$ ) до кристалу RS в сегнетофазі ( $\eta_1 \neq 0$ ), автоматично отримуємо ненульове значення параметра  $\eta_3$ .

# 7.2.2. Вплив поперечного поля на поляризацію та сприйнятливість

Запропонована модель здатна описати діелектричні властивості і поляризацію кристалів RS як вздовж, так і перпендикулярно до сегнетоелектричної осі, а також врахувати ефекти, породжені зовнішнім поперечним електричним полем. Рис. 7.8 демонструє можливі впорядкування диполів у деяких важливих випадках, коли і поле, і поляризація паралельні до площини XY (*ab*).

Складові діелектричної сприйнятливості  $\chi_{xx} = (2d_x/\varepsilon_0 v_c)(\partial \eta_1/\partial E_x)$  і  $\chi_{yy} = (2d_y/\varepsilon_0 v_c)(\partial \eta_2/\partial E_y)$  (де  $v_c$  – об'єм елементарної комірки) визначаються з набору рівнянь (7.26–7.28) диференціюванням від неявних функцій. Позначивши  $\chi_{\alpha\beta}$  =

 $(2d_{\alpha}d_{\beta}/S\varepsilon_0v_{\rm c})\tilde{\chi}_{\alpha\beta}$ , отримуємо для парафази в присутності поля  $E_y$ :

$$\tilde{\chi}_{xx} = \frac{R_1(8\Theta - \frac{1}{2}a_3R_1) + \frac{1}{2}a_3R_2^2}{(8\Theta - \frac{1}{2}R_1)(8\Theta - \frac{1}{2}a_3R_1) - \frac{1}{4}a_3R_2^2},$$
(7.31)

$$\tilde{\chi}_{yy} = \frac{R_1(8\Theta + \frac{1}{2}a_1R_1) - \frac{1}{2}a_1R_2^2}{(8\Theta + \frac{1}{2}a_1R_1)(8\Theta + \frac{1}{2}a_2R_1) - \frac{1}{4}a_1a_2R_2^2}.$$
(7.32)

Тут  $R_1 = 4(1 - \eta_2^2 - \xi^2)$  і  $R_2 = -8\eta_2\xi$ . Для випадку сегнетофази у виразах для  $\chi_{xx}$  and  $\chi_{yy}$  поряд з параметрами  $\eta_2$  і  $\xi$  з'являються також  $\eta_1$  і  $\eta_3$ . Відповідні температурні та польові залежності можна розрахувати з рівнянь (7.26–7.28).



Рис. 7.9. Температурні залежності середніх значень псевдоспінів (а), параметра порядку  $\eta_1$  (пропорційного до спонтанної поляризації), поздовжня (с) і поперечна (d) складові діелектричної сприйнятливості для різних значень поперечного поля при таких значеннях параметрів:  $a_1 = 0.284$ ,  $a_2 = 0.1$ ,  $a_3 = -0.25$ , h = 0.32 [223].

220

З аналізу поведінки вільної енергії випливає, що другий рід  $\Phi\Pi$  залишається незмінним при  $E_y \neq 0$ . Відповідні критичні температури можна отримати з системи рівнянь, що включає нижченаведений вираз

$$\left(8\Theta - \frac{1}{2}R_1\right)\left(8\Theta - \frac{1}{2}a_3R_1\right) - \frac{1}{4}a_3R_2^2 = 0,$$
(7.33)

та рівняння, які слідують з (7.27) при  $\eta_1 \to 0, \, \eta_3 \sim h_y \eta_1 \to 0.$ 

Для малих значень поперечного поля  $R_1 = 4(1-\xi_0^2) + o[E_y^2], R_2 \sim E_y^2$ , де  $\xi_0$ – розв'язок рівняння  $\xi_0 = \operatorname{th}\left[\frac{1}{2}\beta\left(h - \frac{1}{2}a_1\xi_0\right)\right]$ . Критичні температури зсуваються пропорційно до  $E_y^2$  під дією поля. Величина і напрямок зсувів  $\Delta T_{
m c}$  залежать від значень параметрів взаємодії a2 i a3. З чисто геометричних міркувань параметри *K*<sub>12</sub> і *J* включають взаємодію в першій та другій координаційній сферах, відповідно. Отже, можна сподіватися, що  $K_{12} > J$ , з чого слідує  $a_2 > a_3$ . Якщо покласти  $a_1 = 0.284$  і h = 0.32 (для найкращого узгодження з критичними температурами кристалу RS за відсутності поля; у цьому випадку S = 2280 K), числовий аналіз показує, що при  $a_3 \lesssim -0.25$  температурний діапазон існування сегнетофази звужується при зростанні  $E_{y}$ . На жаль, пряме експериментальне підтвердження цього факту відсутнє. Наразі доказом існування такої можливості є результати [22, 23] вивчення релаксаційних явищ в RS під дією поперечного електричного поля. Показано, що спонтанну поляризацію в RS можна суттєво понизити, приклавши поперечне поле  $\vec{E} \parallel \vec{b}$ . Це явище супроводжується ефективним звуженням температурного інтервалу існування сегнетофази і великими часами релаксації (подібна повільна релаксація, пов'язана, очевидно, з перерозподілом термічно активованих носіїв заряду, спостерігалася і при вимірюванні ємності кристала [22]).

Для ілюстрації наведено числові результати для таких значень параметрів:  $a_2 = 0.1$  і  $a_3 = -0.25$ . Температурні залежності середніх значень псевдоспінів для випадків, зображених на рис. 7.8(c,d), показано на рис. 7.9(a). Пари  $\langle S_1^z \rangle$ ,  $\langle S_3^z \rangle$  і  $\langle S_2^z \rangle$ ,  $\langle S_4^z \rangle$  демонструють типову "Міцуї-подібну" поведінку, однак поперечне поле викликає розщеплення, породжуючи відмінність між парами підґраток навіть у парафазі. Температурні залежності параметра порядку  $\eta_1$ , що описує спонтанну поляризацію кристала RS, зображено на рис. 7.9(b) для різних значень поперечного поля. Під дією поля звужується температурний діапазон існування сегнетофази і пригнічується спонтанна поляризація.

Температурну залежність компонент діелектричної сприйнятливості зображено на рис. 7.9(c,d). Обернена складова сприйнятливості  $\chi_{xx}^{-1}$  прямує до нуля в точках ФП як при  $E_y = 0$ , так і при  $E_y \neq 0$  (рис. 7.9(c)). Отже, ФП справді залишаються переходами другого роду. Обернена складова  $\chi_{yy}^{-1}$  має стрибки у точках переходу при  $E_y \neq 0$ , значення яких пропорційні до квадрату напруженості поля (рис. 7.9(d)). Схожа стрибкоподібна поведінка поперечної сприйнятливості спостерігалася для кристалів фосфіту гліцину під дією поперечного електричного поля [225].

Зробимо деякі числові оцінки, врахувавши отримані результати і використавши експериментальні дані для складових діелектричної проникності  $\varepsilon_a$  і  $\varepsilon_b$ , а також поляризації  $P_{\rm S}$  при  $E_y = 0$ . Складову дипольного моменту  $d_x$  можна визначити, знаючи максимальне значення поляризації в сегнетофазі  $P_{\rm S}|_{\rm max} =$  $0.25 \times 10^{-2}$  Kл/м<sup>2</sup> [226]. Скориставшись співвідношенням  $P_{\rm S} = (2d_x/v_{\rm c})\eta_1$ , при  $\eta_1|_{\rm max} = 0.14$  і  $v_{\rm c} = 1.04 \times 10^{-21}$  см<sup>-3</sup>, отримаємо  $d_x = 9.26 \times 10^{-30}$  Кл · м. Відповідно, для сприйнятливості вздовж осі а знаходимо  $\chi_{xx} = 0.60\tilde{\chi}_{xx}$ , і при  $\tilde{\chi}_{xx}^{-1}|_{\rm max} = 3.7 \times 10^{-3}$  це дає  $\chi_{xx}|_{\rm min} \simeq 160$  (таке значення потрапляє в проміжок експериментально виміряних  $\chi_{xx}$  у сегнетофазі, див. огляд в роботах [226, 227]).

Оцінку значення складової  $d_y$  можна виконати, скориставшись співвідношенням  $\varepsilon_{yy} = 1 + (2d_y^2/S\varepsilon_0 v_c)\tilde{\chi}_{yy}$ . В сегнетофазі  $\varepsilon_{yy} \equiv \varepsilon_b \approx 10$  (див. [227]; давні експериментальні дані демонструють плавну температурну залежність  $\varepsilon_b$  в цій області). При  $\tilde{\chi}_{yy}^{-1} = 0.552$  отримаємо  $d_y = 17.3 \times 10^{-30}$  Кл · м. Отже, *Y*-складова дипольного моменту, пов'язана зі зміною впорядкування, є майже вдвічі більша порівняно зі складовою вздовж сегнетоелектричної осі *X*.

Слід зауважити, що у цьому випадку поле  $E_y = 18 \text{ MB/m}$  відповідає значенню  $h_y = 0.01$ ; при цій напруженості поля зсув  $T_{c1}$  становить  $\Delta T_{c1} \approx 0.06 \text{ K}$ . Таким чином, при полі  $E_y \approx 1 \text{ MB/m}$  ефект буде практично непомітним. Відносна зміна складової сприйнятливості  $\chi_{yy}$  з температурою у сегнетофазі теж незначна ( $\approx 0.5\%$ ). Однак числові оцінки можуть змінитися при іншому виборі значень параметрів  $a_2$  і  $a_3$ , даючи значно сильніший польовий ефект. Певним аргументом на користь такої можливості є зсув  $\Delta T_c \approx 0.05$  К при поперечному полі  $E_c \approx 1$  MB/м, у кристалі GPI (де цей ефект, подібно до RS, викликаний зигзагоподібною геометрією локальних дипольних моментів).

#### 7.3. Висновки

Запропонована деформовна модель БЕГ враховує мікроскопічний механізм впливу прикладеного всестороннього тиску на термодинаміку кристалів з багатоямними (особливо, триямними) локальними ґратковими потенціалами. Наш підхід базується на ідеї, що вплив тиску опосередковується напруженням кристалічної ґратки. Тобто, деформація кристала веде до зміни внутрішнього поля й зміщення атомів, що оточують активні структурні елементи (іонні групи), конфігурації яких визначаються згаданими вище локальними потенціалами. Наше розширення моделі БЕГ додатково враховує зсув локальних енергетичних рівнів (через перебудову локальних ангармонічних потенціалів, сформованих електронною підсистемою) під впливом деформації, породженої всестороннім тиском. Такий підхід дозволяє описати деформаційні ефекти, що супроводяться фазовим переходом у стан з дипольним впорядкуванням (сегнетофаза).

Слід зауважити, що застосовану тут схему імплементації мікроскопічного параметра (наприклад, деформації) у макроскопічний гамільтоніан з наступним визначенням даного параметра через умови рівноваги вперше запропоновано в роботі [228]. На основі даного підходу описано ряд явищ, породжених зовнішнім тиском, у сегнетоелектриках типу KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (див. [229]).

Експериментальні дослідження кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  показали, що температура переходу в сегнетофазу знижується під впливом гідростатичного тиску p зі зміною роду фазового переходу з другого на перший, обертаючись у нуль з повним придушенням сегнетовпорядкування при  $p = p^*$ . В принципі, згадане явище адекватно відтворюється у рамках моделі БЕГ, але результати *ab initio* розрахунків демонструють перебудову локальних ангармонічних потенціалів під впли-

вом тиску. Врахувавши цю перебудову, ми описуємо вплив деформації ґратки на енергетичні рівні активних структурних елементів (груп  $P_2S_6$  кристала  $Sn_2P_2S_6$ ) у рамках запропонованої моделі дБЕГ, що дозволяє виявити аномалію залежності u(p) в околі фазового переходу між сегнето- і парафазою. Стрибок деформації  $\Delta u$  існує лише при фазовому переході першого роду, тоді як відповідна похідна  $\partial u/\partial p$  демонструє пікоподібну поведінку як для першого, так і для другого роду фазового переходу, а у трикритичній точці стисливість  $\chi = -\partial u/\partial p$  узагалі розбігається. Така поведінка u(p) і  $\chi(p)$  відповідає дійсності.

Термодинаміку кристалів  $Sn_2P_2S_6$  досліджено також для випадку затиснутого кристалу (режиму u = const). Показано, що в цьому режимі при  $T < T_{TCP}$  наявна область значень деформації, де кристал розшаровується на фракції сегнетой парафази з різними значеннями внутрішнього напруження. На фазовій діаграмі (T, u) ця змішана фаза знаходиться між «чистими» фазами P і F. Такий стан співіснування фаз можна виявити експериментально, якщо виміряти стисливість  $\chi(u)$  у затисненому режимі в згаданій області — вона повинна лінійно залежати від u в інтервалі  $[u_P, u_F]$ .

Для опису діелектричних властивостей та ФП у сегнетоелектриках типу сегнетової солі запропоновано чотирипідграткову псевдоспінову модель, яка є узагальненням моделі Міцуї. У рамках середньопольового підходу показано, що прикладання поперечного електричного поля веде до часткового придушення спонтанної поляризації і звуження області її існування та появи стрибків поперечної складової спонтанної поляризації у точках ФП, величина яких пропорційна до квадрату напруженості поля.

## ВИСНОВКИ

В рамках дисертаційної роботи за допомогою мікроскопічного модельного підходу розроблено теорію впливу таких зовнішніх факторів, як тиск, електричне поле, інтеркаляція (зміна хімічного потенціалу) та ін. на різноманітні ґраткові системи типу лад-безлад. Нижче викладено короткі загальні висновки щодо її результатів.

- 1. Інтеркальовані нікелем селеніди індію та галію демонструють електретний ефект, що має місце в області малих концентрацій інтеркалянта, який можна описати за допомогою модифікації моделі Блюма–Емері–Гріффітса, що відображає перерозподіл атомів інтеркалянта між неполярними та полярними позиціями у ван-дер-ваальсових щілинах кристалів у формі фазового переходу до полярної фази (що відповідає електретному ефекту), яка стабілізується внутрішнім полем. Температурні залежності діелектричної проникливості інтеркальованих зразків виявляють незвичайну пікоподібну структуру в тому ж інтервалі концентрацій. Подальше збільшення вмісту інтеркалянта веде до придушення і електретного ефекту, і особливостей у поведінці діелектричної сприйнятливості.
- 2. Запропонований мікроскопічний опис, що об'єднує вищезгадані властивості моделей БЕГ та Міцуї, дає напівкількісний опис співіснування фаз у літійованому анатазі. Як показав проведений симетрійний аналіз, викликана інтеркаляцією деформація гратки може супроводжуватися впорядкуванням антисегнетоелектричного типу (внутрішній п'єзоефект). Аналіз фазових діаграм основного стану підтверджує можливість фазового переходу між "порожньою" та "напівзаповненою" фазами, який відповідає фазовому розшару-

ванню кристалу на "бідну" та "багату" на літій фази. Модель передбачає, що таке розшарування майже не змінюється у широкому температурному діапазоні. Мікроскопічний підхід легко відтворює результати розкладу Ландау як частинний випадок фазового переходу "порожня"–"заповнена" фази, що описується двома параметрами порядку. Однак, наявність "напівзаповненої" фази змушує використовувати повний набір параметрів порядку, дозволених симетрією кристалу. В рамках моделі двопозиційна підсистема літію може мати впорядкування сегнето- чи антисегнетоелектричного типу, яке, однак, наразі експериментально не спостерігалося.

- 3. Для стадійно впорядкованих інтеркальованих кристалів розраховано криві густин електронних станів, які демонструють структуру з добре вираженими піками, розташованими у центральній частині, які походять від логарифмічних сингулярностей, характерних для двовимірних систем. Як і можна було сподіватися, має місце, разом з тим, легко виражений кросовер до густин станів для тривимірної ґратки, пов'язаний з перенесенням електронів між шарами, яке є значно слабше через більші відстані між пакетами.
- 4. Опис згаданої вище системи в рамках модифікації періодичної моделі Андерсона показує, що основна перебудова електрично енергетичного спектру та відповідної густини станів зводиться до появи домішкової зони біля дна основної. При достатній віддаленості від основної, домішкова зона вироджуется у домішковий рівень, тоді як при зближенні відбувається гібридизація зон з перебудовою відповідного краю основної зони. Найбільш виражена зміна основної зони відбувається поблизу домішкового рівня. Проведені розрахунки густини електронних станів для інтеркальованого кристалу дало можливість обчислити внески як електронів провідності, так і електронів на домішкових зонах чи рівнях у т. зв. квантову ємність системи. Наявність домішкової зони біля нижнього краю основної суттєвим чином впливає на величину квантової електронної ємності та форму її залежності від хімічного потенціалу електронів. 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 хімпотенціалу стає сильно немонотонною (мінімум, що з'являється, відповідає псевдощілині у густині станів). Підвищення температури згладжує залежності, зменшуючи амплітуду змін ємності в області немонотонності.

- 5. Проведені розрахунки законів дисперсії  $\varepsilon_i(\mathbf{q})$  і спектральних густин  $\rho_\alpha(\hbar\omega)$ виявили основні особливості структури зонного спектру жорстких бозонів у двовимірній ґратці типу графену. Описано зміни у їх спектральних характеристиках при переході від NO до SF фази. Показано, що вигляд функцій  $\rho_\alpha(\hbar\omega)$  ( $\alpha = A, B$ ) набагато чутливіший до значень енергетичних параметрів системи, у тому числі до розташування хімічного потенціалу бозонів, аніж законів дисперсії  $\varepsilon_i(\mathbf{q})$  у бозонних зонах. З цієї причини функції  $\rho_\alpha(\hbar\omega)$ можна вважати основними характеристиками зонного спектру. Сам лише вигляд залежностей  $\varepsilon_i(\mathbf{q})$  не дає його вичерпної картини.
- 6. Встановлено, що у випадку ґратки з енергетично еквівалентними підґратками кількість діраківських точок подвоюється після переходу до SF фази. Нові точки цього типу з'являються в області від'ємних енергій, якщо у NO фазі бозонна зона розташована над рівнем хімічного потенціалу, або в області додатних енергій при її розташуванні над рівнем хімпотенціалу. Якщо ж хімпотенціал знаходиться між підзонами, спектр перебудовується і діраківськи точок або на них накладається, у випадку жорстких бозонів не реалізується (за винятком областей поблизу критичних точок, які на фазовій діаграмі є точками максимумів кривих рівноваги фаз).
- 7. Продемонстровано ефективність ґраткових моделей для мікроскопічного опису впливу ефективних полів на сегнетоелектрики. Зокрема, ряд аспектів термодинаміки квантової ґраткової моделі з локальними ангармонічними потенціалами розглянуто для випадку деформованої ґратки. Ефекти, породжені зовнішнім тиском, вивчено у рамках моделі Блюма–Емері–Гріффітса,

яка відповідає локальному потенціалу з трьома мінімумами. Для даної системи запропоновано деформовний варіант моделі з врахуванням впливу механічного напруження, що реалізується через деформацію ґратки, яка призводить до реструктуризації локальних атомних конфігурацій. На основі цієї моделі розраховано залежності від тиску p для деформації об'єму  $u = \Delta V/V$  на прикладі кристалу Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. Встановлено наявність аномалій функції u(p) в області сегнетоелектричних фазових переходів першого та другого роду, а також критичної точки; вивчено поведінку об'ємної стисливості для цих випадків. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними. Запропоноване просторове чотирипідграткове узагальнення моделі Міцуї в рамках середньопольового підходу показало, що прикладання поперечного електричного поля до сегнетової солі веде до часткового пригнічення спонтанної поляризації і звуження області її існування та появи стрибків поперечної складової спонтанної поляризації у точках ФП, величина яких пропорційна до квадрату напруженості поля.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase / Arvids Stashans, Sten Lunell, Robert Bergström, Anders Hagfeldt, Sten-Eric Lindquist // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53, no. 1. P. 159–170.
- Koudriachova M. V., Harrison N. M., de Leeuw S. W. Effect of diffusion on lithium intercalation in titanium dioxide // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86, no. 7. P. 1275–1278.
- Koudriachova M. V., Harrison N. M., de Leeuw S. W. Density-functional simulations of lithium intercalation in rutile // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65, no. 23. P. 235423.
- Koudriachova M. V., Harrison N. M., de Leeuw S. W. Open circuit voltage profile for Li-intercalation in rutile and anatase from first principles // Solid State Ionics. 2002. Vol. 152-153. P. 189–194.
- Koudriachova M. V., Harrison N. M., de Leeuw S. W. Structural deformations in lithium doped titanium dioxide // Computational Materials Science. 2002. Vol. 24, no. 1-2. P. 235–240.
- Koudriachova M. V., Harrison N. M., de Leeuw S. W. Diffusion of Li-ions in rutile. An ab initio study // Solid State Ionics. 2003. Vol. 157, no. 1-4. P. 35–38.
- Koudriachova M. V., de Leeuw S. W., Harrison N. M. A new phase of lithiated titania predicted from first principles // Chemical Physics Letters. 2003. Vol. 371, no. 1-2. P. 150–156.
- Koudriachova M. V., Harrison N. M., de Leeuw S. W. First principles predictions for intercalation behaviour // Solid State Ionics. 2004. Vol. 175, no. 1-4. P. 829– 834.

- Mysakovych T., Stasyuk I. Pseudospin-electron model of intercalation // Journal of Physical Studies. 2007. Vol. 11, no. 2. P. 1327–1332.
- Boson localization and the superfluid-insulator transition / Matthew P. A. Fisher, Peter B. Weichman, G. Grinstein, Daniel S. Fisher // *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 40. P. 546–570.
- Quantum phase transition from a superfluid to a Mott insulator in a gas of ultracold atoms / M. Greiner, O. Mandel, T. Esslinger, T. W. Hänsch, I. Bloch // Nature. 2002. Vol. 415, no. 6867. P. 39–44.
- Collapse and revival of the matter wave field of a Bose-Einstein condensate / M. Greiner, O. Mandel, T. W. Hänsch, I. Bloch // Nature. 2002. Vol. 419, no. 6902. P. 51–54.
- Quantum delocalization of hydrogen on metal surfaces / Mitsuaki Nishijima, Hiroshi Okuyama, Noriaki Takagi, Tetsuya Aruga, Wilhelm Brenig // Surface Science Reports. 2005. Vol. 57, no. 5-6. P. 113–156.
- Reilly P. D., Harris R. A., Whaley K. B. Multiple-band theory of dynamics for interacting adsorbates coupled to phonons. I. Variationally optimized Hamiltonian // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 95, no. 11. P. 8599–8615.
- Mysakovych T. S., Krasnov V. O., Stasyuk I. V. Lattice model of intercalation // Ukr. J. Phys. 2010. Vol. 55, no. 2. P. 228–234.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Two-state Bose–Hubbard model in the hard-core boson limit // Condens. Matter Phys. 2011. Vol. 14, no. 1. P. 13004 : 1–14.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Bose–Einstein condensation in the excited band and the energy spectrum of the Bose–Hubbard model // Theoretical and Mathematical Physics. 2011. Vol. 168, no. 3. P. 1347–1357.
- Matsubara T. A new approach to quantum-statistical mechanics // Progress of Theoretical Physics. 1955. Vol. 14, no. 4. P. 351–378.
- Shvaika A. M. On the spectral relations for multitime correlation functions // Condens. Matter Phys. 2006. Vol. 9. P. 447–458.
- 20. Direct observation of tunneling and nonlinear self-trapping in a single bosonic Josephson junction / Michael Albiez, Rudolf Gati, Jonas Fölling, Stefan Hun-

smann, Matteo Cristiani, Markus K. Oberthaler // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. P. 010402.

- Quantum phases of bosons in double-well optical lattices / I. Danshita,
   J. E. Williams, C. A. R. Sá de Melo, C. W. Clark // *Phys. Rev. A.* 2007.
   Vol. 76. P. 043606.
- Kalisz L., Fugiel B., Zioło J. Dielectric relaxation in Rochelle salt in non-parallel electric fields // Solid State Communications. 1994. Vol. 89, no. 4. P. 393–395.
- Fugiel B. Transverse electric field effect in ferroelectrics with hydrogen bonds // *Physica B: Condensed Matter*. 2003. Vol. 325. P. 256–258.
- Mooser E., Schlüter M. The band-gap excitons in gallium selenide // Il Nuovo Cimento B. 1973. Vol. 18, no. 1. P. 164–208.
- 25. Ман Л. И., Имамов Р. М., Семилетов С. А. Типы кристаллических структур халькогенидов Ga, In и Tl // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 628–639.
- Rigoult J., Rimsky A., Kuhn A. Refinement of the 3R γ-indium monoselenide structure type // Acta Crystallographica Section B. 1980. Vol. 36, no. 4. P. 916– 918.
- 27. Photoconductivity and photovoltaic effect in indium selenide / A. Segura,
  J. P. Guesdon, J. M. Besson, A. Chevy // *Journal of Applied Physics*. 1983.
  Vol. 54, no. 2. P. 876–888.
- Двумерная проводимость в InSe при низких температурах / Н. Б. Брандт,
   В. А. Кульбачинский, З. Д. Ковалюк, Г. В. Лашкарев // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 21. С. 1001–1004.
- 29. Брандт Н. Б., Ковалюк З. Д., Кульбачинский В. А. Фотопроводимость в слоистых кристаллах InSe // Физика и техника полупроводников. 1988. Т. 22. С. 1657–1660.
- 30. Кульбачинский В. А., Ковалюк М. З., Пырля М. Н. Влияние интеркалирования Li и Ва на электрофизические свойства InSe // Физика и техника полупроводников. 1993. Т. 27. С. 677–681.
- Григорчак И. И., Ковалюк З. Д., Минтянский И. В. Фотополяризационные процессы в интеркалатах Li<sub>x</sub>GaSe и Li<sub>x</sub>InSe // Физика твердого тела. 1989.

T. 31, Nº 2. C. 222–224.

- Grigorchak I. I., Netyaga V. V., Kovalyuk Z. D. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics // Journal of Physics: Condensed Matter. 1997. Vol. 9, no. 12. P. L191–L195.
- Структура та фізичні властивості InSe і GaSe, селективно інтеркальованих літієм / І. І. Григорчак, С. В. Гаврилюк, В. В. Нетяга, З. Д. Ковалюк // Журнал фізичних досліджень. 2000. Т. 4. С. 82–84.
- Kulbachinskii V. A., Kovalyuk M. Z., Pyrlya M. N. Electrophysical properties of p- and n-type InSe intercalated with Li and Ba // J. Phys. I France. 1994. Vol. 4, no. 6. P. 975–979.
- 35. Gomes da Costa P., Balkanski M., Wallis R. F. Effect of intercalated lithium on the electronic band structure of indium selenide // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. P. 7066–7069.
- Balkanski M., Gomes da Costa P., Wallis R. F. Electronic energy bands and lattice dynamics of pure and lithium-intercalated InSe // Physica status solidi (b). 1996. Vol. 194, no. 1. P. 175–185.
- 37. Рущанский К. З. Влияние гидростатического давления на статические и динамические свойства кристалла InSe: исследования из первых принципов // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. С. 177–184.
- Возникновение электретного состояния в слоистых интеркалированных монокристаллах GaSe / И. В. Минтянский, И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, С. В. Гаврилюк // Физика твердого тела. 1986. Т. 28. С. 1263–1265.
- Electret effect in intercalated crystals of the A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> group / I. Grygorchak,
   S. Voitovych, I. Stasyuk, O. Velychko, O. Menchyshyn // Condens. Matter Phys.
   2007. Vol. 10, no. 1. P. 51–60.
- Steinemann S. G. The properties of titanium // Oral Implantology / Ed. by A. Schroeder, F. Sutter, G. Krekeler. New-York : Thieme Medical Publishers, 1991. P. 37–58.
- 41. Phillips L. G., Barbano D. M. The influence of fat substitutes based on protein and titanium dioxide on the sensory properties of lowfat milks // Journal of

Dairy Science. 1997. Vol. 80, no. 11. P. 2726–2731.

- 42. Carcinogenicity of carbon black, titanium dioxide, and talc / Robert Baan, Kurt Straif, Yann Grosse, Béatrice Secretan, Fatiha El Ghissassi, Vincent Cogliano // The Lancet Oncology. 2006. Vol. 7, no. 4. P. 295–296.
- Churg A., Gilks B., Dai J. Induction of fibrogenic mediators by fine and ultrafine titanium dioxide in rat tracheal explants // Am. J. Physiol. Lung Cell Mol. Physiol. 1999. Vol. 277, no. 5. P. L975–L982.
- 44. Effects of Ti ions and particles on neutrophil function and morphology / Ryuichiro Kumazawa, Fumio Watari, Noriyuki Takashi, Yukihiro Tanimura, Motohiro Uo, Yasunori Totsuka // *Biomaterials*. 2002. Vol. 23, no. 17. P. 3757– 3764.
- 45. An ultradense polymorph of rutile with seven-coordinated titanium from the Ries crater / Ahmed El Goresy, Ming Chen, Leonid Dubrovinsky, Philippe Gillet, Günther Graup // Science. 2001. Vol. 293, no. 5534. P. 1467–1470.
- 46. A natural shock-induced dense polymorph of rutile with α-PbO<sub>2</sub> structure in the suevite from the Ries crater in Germany / Ahmed El Goresy, Ming Chen, Philippe Gillet, Leonid Dubrovinsky, Günther Graup, Rajeev Ahuja // Earth and Planetary Science Letters. 2001. Vol. 192, no. 4. P. 485–495.
- 47. Baddeleyite-type high-pressure phase of TiO<sub>2</sub> / H. Sato, S. Endo, M. Sugiyama, T. Kikegawa, O. Shimomura, K. Kusaba // *Science*. 1991. Vol. 251, no. 4995. P. 786–788.
- Simons P. Y., Dachille F. The structure of TiO<sub>2</sub> II, a high-pressure phase of TiO<sub>2</sub> // Acta Crystallographica. 1967. Vol. 23, no. 2. P. 334–336.
- 49. Marchand R., Brohan L., Tournoux M. TiO<sub>2</sub>(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub> // Materials Research Bulletin. 1980. Vol. 15, no. 8. P. 1129–1133.
- New hollandite oxides: TiO<sub>2</sub>(H) and K<sub>0.06</sub>TiO<sub>2</sub> / M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux // *Journal of Solid State Chemistry*. 1989. Vol. 81, no. 1. P. 78–82.
- 51. Topotactic oxidation of ramsdellite-type  $Li_{0.5}TiO_2$ , a new polymorph of titanium

dioxide: TiO<sub>2</sub>(R) / J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai,
K. Aoki, H. Takei // Journal of Solid State Chemistry. 1994. Vol. 113, no. 1.
P. 27 - 36.

- 52. Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO<sub>2</sub> polymorph / Natalia A. Dubrovinskaia, Leonid S. Dubrovinsky, Rajeev Ahuja, Vitaly B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J. M. Osorio-Guillen, Börje Johansson // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87, no. 27. P. 275501.
- Materials science: The hardest known oxide / L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson // *Nature*. 2001. Vol. 410, no. 6829. P. 653–654.
- High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO<sub>2</sub> polymorph / M. Mattesini, J. S. de Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70, no. 21. P. 212101.
- High-pressure polymorphs of anatase TiO<sub>2</sub> / T. Arlt, M. Bermejo, M. A. Blanco,
   L. Gerward, J. Z. Jiang, J. Staun Olsen, J. M. Recio // *Phys. Rev. B*. 2000.
   Vol. 61, no. 21. P. 14414–14419.
- Born charge differences of TiO<sub>2</sub> polytypes: Multipole expansion of Wannier charge densities / Giovanni Cangiani, Alfonso Baldereschi, Michel Posternak, Henry Krakauer // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 69, no. 12. P. 121101.
- Sakthivel S., Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. Vol. 42, no. 40. P. 4908–4911.
- Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature. 1972. Vol. 238, no. 5358. P. 37–38.
- 59. The application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review / Cathy Mccullagh, Jeanette M.C. Robertson, Detlef W. Bahnemann, Peter K.J. Robertson // Research on Chemical Intermediates. 2007. Vol. 33, no. 3-5. P. 359–375.
- Cleavage of peptides and proteins using light-generated radicals from titanium dioxide / Barbara J. Jones, Matthew J. Vergne, David M. Bunk, Laurie E. Locascio, Mark A. Hayes // Anal. Chem. 2007. Vol. 79, no. 4. P. 1327–1332.

- Light-induced amphiphilic surfaces / Rong Wang, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, Makota Chikuni, Eiichi Kojima, Atsushi Kitamura, Mitsuhide Shimohigoshi, Toshiya Watanabe // Nature. 1997. Vol. 388, no. 6641. P. 431–432.
- O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films // Nature. 1991. Vol. 353, no. 6346. P. 737–740.
- 63. Grätzel M. Photoelectrochemical cells // Nature. 2001. Vol. 414, no. 6861.
   P. 338–344.
- Grätzel M. Dye-sensitized solar cells // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2003. Vol. 4, no. 2. P. 145–153.
- Grätzel M. Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dyesensitized solar cells // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2004. Vol. 164, no. 1-3. P. 3–14.
- Earle M. D. The electrical conductivity of titanium dioxide // Phys. Rev. 1942.
   Vol. 61, no. 1-2. P. 56–62.
- 67. Composite n-p semiconducting titanium oxides as gas sensors / Nancy Savage, Brian Chwieroth, Arwa Ginwalla, Bruce R. Patton, Sheikh A. Akbar, Prabir K. Dutta // Sensors and Actuators B: Chemical. 2001. Vol. 79, no. 1. P. 17–27.
- Wu J.-M., Chen C.-J. Effect of powder characteristics on microstructures and dielectric properties of (Ba,Nb)-doped titania ceramics // Journal of the American Ceramic Society. 1990. Vol. 73, no. 2. P. 420–424.
- Brown W. D., Grannemann W. W. C-v characteristics of metal-titanium dioxidesilicon capacitors // Solid-State Electronics. 1978. Vol. 21, no. 6. P. 837–846.
- 70. Antimony-incorporated TiO<sub>2</sub> thin films: preparation and optical and electrical characteristics / W. A. Badawy, R. S. Momtaz, H. H. Afify, E. M. El-Giar // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 1991. Vol. 2, no. 2. P. 112–115.
- Siefering K. L., Griffin G. L. Growth kinetics of CVD TiO<sub>2</sub>: Influence of carrier gas // Journal of The Electrochemical Society. 1990. Vol. 137, no. 4. P. 1206– 1208.

- 72. Optical properties of anatase (TiO<sub>2</sub>) / H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid,
  F. Lévy // Solid State Commun. 1994. Vol. 92, no. 3. P. 267.
- Grätzel M. The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight // Comments on Inorganic Chemistry. 1991. Vol. 12, no. 2–3. P. 93–111.
- 74. Kay A., Grätzel M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. Vol. 44, no. 1. P. 99–117.
- Photoelectrochromic windows and displays / Clemens Bechinger, Suzanne Ferrere, Arie Zaban, Julian Sprague, Brian A. Gregg // Nature. 1996. Vol. 383, no. 6601. P. 608–610.
- 76. Rocking chair lithium battery based on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (anatase) / S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Grätzel // *Journal of The Electrochemical Society*. 1995. Vol. 142, no. 9. P. L142–L144.
- 77. Thermodynamics of spinel Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> from first principles / M. Wagemaker,
  A. Van Der Ven, D. Morgan, G. Ceder, F.M. Mulder, G.J. Kearley // Chemical Physics. 2005. Vol. 317, no. 2-3. P. 130–136.
- Rho Y. H., Kanamura K. Fabrication of all solid-state rechargeable lithium battery and its electrochemical properties // Journal of Power Sources. 2006. Vol. 158, no. 2. P. 1436–1441.
- Extensive migration of Ni and Mn by lithiation of ordered LiMg<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel / Marnix Wagemaker, Frans G. B. Ooms, Erik M. Kelder, Joop Schoonman, Fokko M. Mulder // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. Vol. 126, no. 41. P. 13526–13533.
- 80. The crystal structures of the lithium-inserted metal oxides Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub> anatase, LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel, and Li<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / R. J. Cava, D. W. Murphy, S. Zahurak, A. Santoro, R. S. Roth // Journal of Solid State Chemistry. 1984. Vol. 53, no. 1. P. 64–75.
- Mackrodt W. C. First principles hartree-fock description of lithium insertion in oxides: I. The end members TiO<sub>2</sub> and LiTiO<sub>2</sub> of the system Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> // Journal

of Solid State Chemistry. 1999. Vol. 142, no. 2. P. 428–439.

- Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides / M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, J. Joannopoulos // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 56, no. 3. P. 1354–1365.
- Koudriachova M. Ramsdellite-structured LiTiO<sub>2</sub>: A new phase predicted from ab initio calculations // Chemical Physics Letters. 2008. Vol. 458, no. 1-3. P. 108–112.
- 84. Ab initio study of the elastic properties of single and polycrystal TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> in the cotunnite structure / M. A. Caravaca, J. C. Miño, V. J. Pérez, R. A. Casali, C. A. Ponce // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. Vol. 21, no. 1. P. 015501–11.
- 85. Two phase morphology limits lithium diffusion in TiO<sub>2</sub> (anatase): A <sup>7</sup>Li MAS NMR study / Marnix Wagemaker, Roel van de Krol, Arno P. M. Kentgens, Ad A. van Well, Fokko M. Mulder // *Journal of the American Chemical Society*. 2001. Vol. 123, no. 46. P. 11454–11461.
- Wagemaker M., Kentgens A., Mulder F. Equilibrium lithium transport between nanocrystalline phases in intercalated TiO<sub>2</sub> anatase // Nature. 2002. Vol. 418, no. 6896. P. 397–399.
- Wagemaker M., van de Krol R., van Well A. A. Nano-morphology of lithiated thin film TiO<sub>2</sub> anatase probed with in situ neutron reflectometry // Physica B: Condensed Matter. 2003. Vol. 336, no. 1-2. P. 124–129.
- 88. The influence of size on phase morphology and Li-ion mobility in nanosized lithiated anatase TiO<sub>2</sub> / Marnix Wagemaker, Wouter J. H. Borghols, Ernst R. H. van Eck, Arno P. M. Kentgens, Gordon J. Kearley, Fokko M. Mulder // *Chemistry – A European Journal*. 2007. Vol. 13, no. 7. P. 2023–2028.
- Wagemaker M., Borghols W. J. H., Mulder F. M. Large impact of particle size on insertion reactions. A case for anatase Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> // Journal of the American Chemical Society. 2007. Vol. 129, no. 14. P. 4323–4327.
- 90. Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated  $TiO_2$  anatase / Marnix Wagemaker, Gordon J. Kearley, Ad A. van Well, Hannu Mutka,

Fokko M. Mulder // Journal of the American Chemical Society. 2003. Vol. 125, no. 3. P. 840–848.

- 91. The life and times of lithium in anatase TiO<sub>2</sub> / M. Wagemaker, A.A. van Well, G.J. Kearley, F.M. Mulder // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 175, no. 1-4. P. 191–193.
- 92. Muon spin relaxation in Li<sub>0.6</sub>TiO<sub>2</sub> anode material / P.C.M. Gubbens, M. Wagemaker, S. Sakarya, M. Blaauw, A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, S.P. Cottrell // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177, no. 1-2. P. 145–147.
- 93. Supramolecular assemblies of configuration inorganic semiconductor/oligomer /
   I. I. Grygorchak, D. V. Matulka, F. O. Ivashchyshyn, O. S. Zaichenko,
   N. Ye. Mitina, M. M. Moskvin // Journal of surface physics and engineering.
   2012. Vol. 10, no. 3. P. 256–262.
- 94. Safran S. A. Stage ordering in intercalation compounds // Solid State Physics / Ed. by Henry Ehrenreich, David Turnbull. Academic Press, 1987. Vol. 40. P. 183–246.
- 95. Казаринов Р. Ф., Сурис Р. А. О возможности усиления электромагнитных волн в полупроводнике со сверхрешеткой // Физика и техника полупроводников. 1971. Т. 5. С. 797–800.
- 96. Казаринов Р. Ф., Сурис Р. А. К теории электрических и электромагнитных свойств полупроводников со сверхрешеткой // Физика и техника полупроводников. 1972. Т. 6. С. 148–162.
- 97. Казаринов Р. Ф., Сурис Р. А. К теории электрических свойств полупроводников со сверхрешеткой // Физика и техника полупроводников. 1973. Т. 7. С. 488–498.
- 98. The growth of a GaAs–GaAlAs superlattice / L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke // Journal of Vacuum Science and Technology. 1973. Vol. 10, no. 1. P. 11–16.
- 99. Structures grown by molecular beam epitaxy / L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke, G. Schul // Journal of Vacuum Science and Technology. 1973. Vol. 10, no. 5. P. 655–662.

- 100. Esaki L. Advances in semiconductor superlattices, quantum wells and heterostructures // Journal de Physique Colloques. 1984. Vol. 45, no. C5. P. C5-3– C5-21.
- 101. Алфёров Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепция и применения в физике, электронике и технологии // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 9. С. 1068–1086.
- 102. Chung T., Walter G., Holonyak N. Coupled strained-layer ingaas quantum-well improvement of an inas quantum dot AlGaAs–GaAs–InGaAs–InAs heterostructure laser // Applied Physics Letters. 2001. Vol. 79, no. 27. P. 4500–4502.
- Fivaz R., Mooser E. Electron-phonon interaction in semiconducting layer structures // Phys. Rev. 1964. Vol. 136. P. A833–A836.
- 104. Fivaz R. Theory of layer structures // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1967. Vol. 28, no. 5. P. 839–845.
- 105. Stability of charge-density waves under continuous variation of band filling in  $LaTe_{2-x}Sb_x$  ( $0 \le x \le 1$ ) / E. DiMasi, B. Foran, M. C. Aronson, S. Lee // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. P. 13587–13596.
- 106. Multiple charge density wave transitions in Gd<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> / K. Y. Shin, N. Ru, C. L. Condron, Y. Q. Wu, M. J. Kramer, M. F. Toney, I. R. Fisher. 2008. 4 p. (Preprint/arXiv:0808.2106 [cond-mat.str-el]).
- 107. Charge density wave formation in R<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (R = Nd, Sm, and Gd) / K. Y. Shin, J. Laverock, Y. Q. Wu, C. L. Condron, M. F. Toney, S. B. Dugdale, M. J. Kramer, I. R. Fisher // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77. P. 165101.
- 108. The electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81. P. 109–162.
- 109. 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.
- 110. Superfluid and insulating phases in an interacting boson model: mean-field theory and the RPA / K. Sheshadri, H. R. Krishnamurthy, R. Pandit, T. V. Ramakr-

ishnan // Europhys. Lett. 1993. Vol. 22. P. 257–263.

- 111. Puska M. J., Nieminen R. M. Hydrogen chemisorbed on nickel surfaces: A wave-mechanical treatment of proton motion // Surface Science. 1985. Vol. 157, no. 2-3. P. 413–435.
- Brenig W. Optical phonons and delocalization in hydrogen overlayers: lattice dynamics without displacement coordinates // Surface Science. 1993. Vol. 291, no. 1-2. P. 207–214.
- 113. State preparation and dynamics of ultracold atoms in higher lattice orbitals / Torben Müller, Simon Fölling, Artur Widera, Immanuel Bloch // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99, no. 20. P. 200405.
- Isacsson A., Girvin S. M. Multiflavor bosonic Hubbard models in the first excited Bloch band of an optical lattice // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 72, no. 5. P. 053604.
- 115. *Баряхтар В. Г., Криворучко В. В., Яблонский Д. А.* Функции Грина в теории магнетизма. Київ : Наукова думка, 1984. 336 с.
- 116. *Изюмов Ю. А., Скрябин Ю. Н.* Статистическая механика магнитоупорядоченных систем. Москва : Наука. Гл. ред. физ. -мат. лит., 1987. 264 с.
- 117. Stasyuk I., Shvaika A. A model with local anharmonicity in theory of HTSC systems: correlation functions and "transverse" dielectric susceptibility // Condens. Matter Phys. 1994. P. 134–175.
- Shvaika A. M. Dynamical susceptibilities in a strong coupling approach // Physica C: Superconductivity. 2000. Vol. 341-348. P. 177–178.
- 119. Shvaika A. M. Dynamical susceptibilities in the strong coupling approach: A general scheme and the Falicov–Kimball model // J. Phys. Studies. 2001. Vol. 5. P. 349–354.
- 120. Cold bosonic atoms in optical lattices / D. Jaksch, C. Bruder, J. I. Cirac, C. W. Gardiner, P. Zoller // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81, no. 15. P. 3108–3111.
- Büchler H. P., Blatter G. Supersolid versus phase separation in atomic Bose-Fermi mixtures // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. P. 130404.
- 122. Demler E., Zhou F. Spinor bosonic atoms in optical lattices: Symmetry breaking

and fractionalization // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 88, no. 16. P. 163001.

- 123. Krutitsky K. V., Graham R. Spin-1 bosons with coupled ground states in optical lattices // Phys. Rev. A. 2004. Vol. 70, no. 6. P. 063610.
- 124. Ohashi Y., Kitaura M., Matsumoto H. Itinerant-localized dual character of a strongly correlated superfluid bose gas in an optical lattice // Phys. Rev. A. 2006. Vol. 73, no. 3. P. 033617.
- 125. Stasyuk I. V., Mysakovych T. S. Phase diagrams of the Bose–Hubbard model at finite temperature // Condens. Matter Phys. 2009. Vol. 12, no. 4. P. 539–546.
- 126. Sengupta K., Dupuis N., Majumdar P. Bose-Fermi mixtures in an optical lattice // Phys. Rev. A. 2007. Vol. 75. P. 063625.
- 127. Mahan G. D. Lattice gas theory of ionic conductivity // Phys. Rev. B. 1976.
  Vol. 14, no. 2. P. 780–793.
- 128. Vibrational spectra of atomic H and D on Cu(110): Evidence for H quantum delocalization / C. Astaldi, A. Bianco, S. Modesti, E. Tosatti // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68, no. 1. P. 90–93.
- Velychko O. V., Stasyuk I. V. Phase separation in lithium intercalated anatase: A theory // Condens. Matter Phys. 2009. Vol. 12, no. 2. P. 249–266.
- Micnas R., Ranninger J., Robaszkiewicz S. Superconductivity in narrow-band systems with local nonretarded attractive interactions // Rev. Mod. Phys. 1990.
   Vol. 62, no. 1. P. 113–171.
- 131. Stasyuk I. V., Velychko O. V. The two-state Bose–Hubbard model in the hardcore boson limit: Non-ergodicity and the Bose–Einstein condensation // Condens. Matter. Phys. 2012. Vol. 15. P. 33002 : 1–9.
- 132. Stasyuk I. V., Velychko O. V., Vorobyov O. Phonon-like excitations in the two-state Bose–Hubbard model // Condens. Matter Phys. 2015. Vol. 18, no. 4. P. 43004 : 1–14.
- 133. Bloch I. Ultracold quantum gases in optical lattices // Nature Physics. 2005.
  Vol. 1. P. 23–30.
- 134. Multi-component quantum gases in spin-dependent hexagonal lattices / P. Soltan-Panahi, J. Struck, P. Hauke, A. Bick, W. Plenkers, G. Meineke, C. Becker,

P. Windpassinger, M. Lewenstein, K. Sengstock // Nature Physics. 2011. Vol. 7, no. 5. P. 434–440.

- 135. Lühmann D.-S. Cluster Gutzwiller method for bosonic lattice systems // Phys.
   Rev. A. 2013. Vol. 87. P. 043619.
- 136. Lu Q.-Q., Hou J.-M. Novel quantum phases of ultracold bosonic atoms in honeycomb optical lattice // Communications in Theoretical Physics. 2010. Vol. 53, no. 5. P. 861–863.
- 137. Quantum phase transition to unconventional multi-orbital superfluidity in optical lattices / Parvis Soltan-Panahi, Dirk-Sören Lühmann, Julian Struck, Patrick Windpassinger, Klaus Sengstock // Nature Physics. 2012. Vol. 8, no. 1. P. 71–75.
- 138. Simulating Dirac fermions with Abelian and non-Abelian gauge fields in optical lattices / E. Alba, X. Fernandez-Gonzalvo, J. Mur-Petit, J. J. Garcia-Ripoll, J. K. Pachos // Annals of Physics. 2013. Vol. 328. P. 64–82.
- 139. Chen Z., Wu B. Bose-Einstein condensate in a honeycomb optical lattice: Fingerprint of superfluidity at the Dirac point // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 107. P. 065301.
- 140. Merging and alignment of Dirac points in a shaken honeycomb optical lattice / Selma Koghee, Lih-King Lim, M. O. Goerbig, C. Morais Smith // Phys. Rev. A. 2012. Vol. 85. P. 023637.
- Whitlock R. T., Zilsel P. R. Pseudospin model for hard-core bosons with attractive interaction. Zero temperature // Phys. Rev. 1963. Vol. 131. P. 2409–2420.
- 142. Quantum phases of hard-core bosons in a frustrated honeycomb lattice / C. N. Varney, K. Sun, V. Galitski, M. Rigol // New Journal of Physics. 2012. Vol. 14, no. 11. P. 115028.
- 143. Matsubara T., Matsuda H. A lattice model of liquid helium, I // Progress of Theoretical Physics. 1956. Vol. 16, no. 6. P. 569–582.
- 144. Matsuda H., Matsubara T. A lattice model of liquid helium, II // Progress of Theoretical Physics. 1957. Vol. 17, no. 1. P. 19–29.
- 145. Csáthy G. A., Reppy J. D., Chan M. H. W. Substrate-tuned boson localization

in superfluid <sup>4</sup>He films // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91. P. 235301.

- 146. Robaszkiewicz S., Micnas R., Chao K. A. Thermodynamic properties of the extended Hubbard model with strong intra-atomic attraction and an arbitrary electron density // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. P. 1447–1458.
- 147. Robaszkiewicz S., Micnas R., Chao K. A. Chemical potential and order parameter of extended Hubbard model with strong intra-atomic attraction // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24. P. 1579–1582.
- 148. Stasyuk I. V., Dulepa I. R. Density of states of one-dimensional Pauli ionic conductor // Condens. Matter Phys. 2007. Vol. 10, no. 2. P. 259–268.
- 149. Stasyuk I. V., Dulepa I. R. One-particle spectrum and phase transition in ionic Pauli conductor // J. Phys. Studies. 2009. Vol. 13, no. 2. P. 2701 : 1–9.
- 150. Stasyuk I. V., Vorobyov O., Stetsiv R. Y. Diagrams of state for one-dimensional hydrogen-bonded proton conductor // Ferroelectrics. 2012. Vol. 426, no. 1. P. 6–12.
- 151. Stasyuk I. V., Vorobyov O. Energy spectrum and phase diagrams of twosublattice hard-core boson model // Condens. Matter Phys. 2013. Vol. 16, no. 2. P. 23005 : 1–9.
- 152. de Gennes P. Collective motions of hydrogen bonds // Solid State Communications. 1963. Vol. 1, no. 6. P. 132–137.
- 153. Blume M., Emery V. J., Griffiths R. B. Ising model for the λ transition and phase separation in He<sup>3</sup>-He<sup>4</sup> mixtures // Phys. Rev. A. 1971. Vol. 4. P. 1071–1077.
- 154. Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals /
  Yu. M. Vysochanskii, T. Janssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas,
  V. Samulionis. Vilnius : Vilnius University Publishing House, 2006. 453 p.
- 155. Lajzerowicz J., Sivardière J. Spin-1 lattice-gas model. I. Condensation and solidification of a simple fluid // Phys. Rev. A. 1975. Vol. 11. P. 2079–2089.
- 156. Mukamel D., Blume M. Ising model for tricritical points in ternary mixtures // Phys. Rev. A. 1974. Vol. 10. P. 610–617.
- 157. Sokolovskii R. O. Effect of an external magnetic field on the gas-liquid transition in the Ising spin fluid // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 36–39.

- Rushchanskii K. Z., Vysochanskii Yu. M., Strauch D. Ferroelectricity, nonlinear dynamics, and relaxation effects in monoclinic Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 99. P. 207601.
- 159. Yevych R. M., Vysochanskii Yu. M. Triple well potential and macroscopic properties of Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> ferroelectrics near phase transition // *Ferroelectrics*. 2011. Vol. 412, no. 1. P. 38–44.
- 160. Valence fluctuations in Sn(Pb)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> ferroelectrics / R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutych, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii // Low Temperature Physics. 2016. Vol. 42, no. 12. P. 1155–1162.
- 161. Yevych R., Medulych M., Vysochanskii Yu. Nonlinear dynamics of ferroelectrics with three-well local potential // Condensed Matter Physics. 2018. Vol. 21, no. 2. P. 23001.
- 162. Valasek J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt // Phys. Rev.
  1921. Vol. 17. P. 475–481.
- 163. Valasek J. Piezo-electric activity of Rochelle salt under various conditions // Phys. Rev. 1922. Vol. 19. P. 478–491.
- 164. Rochelle salt a structural reinvestigation with improved tools. I. The high-temperature paraelectric phase at 308 K / Frode Mo, Ragnvald Mathiesen, Jon Beukes, Khanh Vu // *IUCrJ*. 2015. Vol. 2, no. 1. P. 19–28.
- 165. Beevers C. A., Hughes W. The crystal structure of Rochelle salt (sodium potassium tartrate tetrahydrate NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O) // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1941. Vol. 177, no. 969. P. 251–259.
- 166. Frazer B., McKeown M., Pepinsky R. Neutron diffraction studies of Rochelle salt single crystals // Phys. Rev. 1954. Vol. 94, no. 5. P. 1435.
- 167. Shirane G., Jona F., Pepinsky R. Some aspects of ferroelectricity // Proceedings of the Institute of Radio Engineers. 1955. Vol. 43, no. 12. P. 1738–1793.
- 168. Sandy F., Jones R. Dielectric relaxation of Rochelle salt // Phys. Rev. 1968.
  Vol. 168, no. 2. P. 481–493.
- 169. Kamba S., Schaack G., Petzelt J. Vibrational spectroscopy and soft-mode be-

havior in Rochelle salt // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51, no. 21. P. 14998–15007.

- 170. Низкотемпературные превращения релаксационных мягких мод в кристаллах семейства сегнетовой соли / А.А. Волков, Г.В. Козлов, Е.Б. Крюкова, Я. Петцелт // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1986. Т. 90, № 1. С. 192–200.
- 171. Structural change in the paraelectric phase of Rochelle salt / Y. Shiozaki, K. Shimizu, E. Suzuki, R. Nozaki // J. Korean Phys. Soc. 1998. Vol. 32, no. 91. P. S192–S194.
- 172. Resonant soft mode in Rochelle salt by inelastic neutron scattering / J. Hlinka,
  J. Kulda, S. Kamba, J. Petzelt // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63, no. 5. P. 052102.
- 173. Shiozaki Y., Shimizu K., Nozaki R. Disordered feature in Rochelle salt // Ferroelectrics. 2001. Vol. 261. P. 239–244.
- 174. Noda N., Nozaki R., Shiozaki Y. Calorimetric measurements of the phase transition in Rochelle salt ammonium Rochelle salt mixed crystals // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62, no. 18. P. 12040–12044.
- 175. A structural study of the ferroelectric phase of Rochelle salt / E. Suzuki, A. Amano, R. Nozaki, Y. Shiozaki // Ferroelectrics. 1994. Vol. 152. P. 385–390.
- 176. Iwata Y., Koyano N., Shibuya I. An X-ray diffraction study of paraelectric Rochelle salt structure // Annu. Repts. Res. React. Inst. Kyoto Univ. 1989. Vol. 22. P. 87–91.
- 177. Mitsui T. Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt // Phys. Rev. 1958.
  Vol. 111, no. 5. P. 1259–1267.
- 178. Вакс В. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Москва : Наука, 1973. 328 с.
- 179. Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the rochelle salt NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O: A theory / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, T. M. Verkholyak, A. P. Moina // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. P. 174112.
- 180. Статические и динамические свойства сегнетовой соли как системы, близкой к двойной критической точке / Г.В. Козлов, Е.Б. Крюкова, С.П. Лебедев, А.А. Собянин // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физи-

*κu*. 1988. T. 94, № 8. C. 304–318.

- 181. Role of piezoelectricity in dielectric response of Rochelle salt type crystals / R. R. Levitskii, I. R. Zachek, T. M. Verkholyak, A. P. Moina // Condens. Matter Phys. 2003. Vol. 6. P. 261–270.
- 182. Sandy F., Jones R. V. Dielectric relaxation of Rochelle salt // Phys. Rev. 1968.
  Vol. 168. P. 481–493.
- 183. Moina A. P., Levitskii R. R., Zachek I. R. Piezoelectric resonance and sound attenuation in the Rochelle salt NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 134108.
- 184. Krinsky S., Mukamel D. Global phase diagram for a spin-3/2 ising model of ternary fluid mixtures // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 12. P. 211–215.
- 185. McKinnon W., Haering R. Physical mechanisms of intercalation // Modern aspects of electrochemistry. New-York, London : Acad. Press, 1983. Vol. 15. P. 235–304.
- 186. Role of host distortion in the intercalation process / E.V. Vakarin, J.P. Badiali, M.D. Levi, D. Aurbach // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 63, no. 1. P. 014304.
- 187. Pesz K., Munn R. W. Densities of states and anisotropy in tight-binding models // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1986. Vol. 19, no. 14. P. 2499– 2507.
- Киреев П. С. Физика полупроводников. 2 изд. Москва : Высшая школа, 1975.
   586 с.
- 189. Стасюк І. В. Функції Гріна у квантовій статистиці твердих тіл. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2013. 392 с.
- 190. Validity of the parabolic effective mass approximation in silicon and germanium n-MOSFETs with different crystal orientations / J. P. J. van der Steen, D. Esseni, P. Palestri, L. Selmi, R. J. E. Hueting // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2007. Vol. 54, no. 8. P. 1843–1851.
- 191. Aftabuzzaman M., Islam A. K. M. A., Naqib S. H. Emergence of superconductivity in LaOFeAs: Electronic structure and lattice dynamics // Journal of Scientific Research. 2010. Vol. 3, no. 1. P. 1–11.

- Nekrasov I. A., Pchelkina Z. V., Sadovskii M. V. High-temperature superconductivity in transition metal oxypnictides: A rare-earth puzzle? // JETP Letters. 2008. Vol. 87. P. 560–564.
- 193. Haule K., Shim J. H., Kotliar G. Correlated electronic structure of  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100. P. 226402.
- 194. Scanning tunneling microscopy/spectroscopy investigations of the interference effects caused by the circular pits on the thermally oxidized graphite surface / Z. Klusek, M. W. Kalinowski, W. Olejniczak, P. Kobierski // Acta Physica Polonica A. 1998. Vol. 93, no. 2. P. 415–420.
- 195. Fulde P. Electron Correlations in Molecules and Solids. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1995. Vol. 100 of Springer Series in Solid-State Sciences. 483 p.
- 196. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands IV. The atomic representation // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1965. Vol. 285, no. 1403. P. 542–560.
- 197. Зубарев Д. Н. Двухвременные функции Грина в статистической физике // *Успехи физических наук.* 1960. Т. 71, № 5. С. 71–116.
- 198. Nordheim L. Zur Elektronentheorie der Metalle. I // Annalen der Physik. 1931.
  Vol. 401, no. 5. P. 607–640.
- 199. Nordheim L. Zur Elektronentheorie der Metalle. II // Annalen der Physik. 1931.
  Vol. 401, no. 5. P. 641–678.
- 200. Muto T. On the electronic structure of alloys // Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research (Tokyo). 1938. Vol. 34. P. 377–390.
- 201. Slater J. C. Note on superlattices and Brillouin zones // Phys. Rev. 1951.
   Vol. 84. P. 179–181.
- 202. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides / Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, Michael S. Strano // Nature Naoptnotechnology. 2012. Vol. 7. P. 699–712.
- 203. Liu W. V., Wu C. Atomic matter of nonzero-momentum Bose-Einstein condensation and orbital current order // Phys. Rev. A. 2006. Vol. 74, no. 1. P. 013607.

- 204. Bru J.-B., Dorlas T. C. Exact solution of the infinite-range-hopping Bose-Hubbard model // Journal of Statistical Physics. 2003. Vol. 113. P. 177–196.
- 205. Dorlas T., Pastur L., Zagrebnov V. Condensation in a disordered infinite-range hopping Bose-Hubbard model // Journal of Statistical Physics. 2006. Vol. 124. P. 1137–1178.
- 206. Боголюбов Н. Н., Тябликов С. В. Запаздывающие и опережающие функции Грина в статистической физике // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126, № 1. С. 53– 56.
- 207. Stasyuk I., Menchyshyn O. Investigation of phase diagram of hard-core boson model with non-ergodic contributions // Journal of Physical Studies. 2009. Vol. 13, no. 4. P. 4707.
- 208. Rosenstock H. B. Dynamics of the graphite lattice // The Journal of Chemical Physics. 1953. Vol. 21, no. 11. P. 2064–2069.
- 209. Hobson J. P., Nierenberg W. A. The statistics of a two-dimensional, hexagonal net // Phys. Rev. 1953. Vol. 89. P. 662–662.
- 210. Стасюк І. В., Дулепа І. Р., Величко О. В. Дослідження бозонного спектру двовимірних оптичних ґраток зі структурою типу графену. Нормальна фаза // Український фізичний журнал. 2014. Т. 59, № 9. С. 889–901.
- 211. Стасюк І. В., Величко О. В., Дулепа І. Р. Дослідження бозонного спектру двовимірних оптичних ґраток зі структурою типу графену. Надплинна фаза // Український фізичний журнал. 2014. Т. 59, № 10. С. 994–1002.
- 212. Probing superfluids in optical lattices by momentum-resolved Bragg spectroscopy / Philipp T. Ernst, Sören Götze, Jasper S. Krauser, Karsten Pyka, Dirk-Sören Lühmann, Daniela Pfannkuche, Klaus Sengstock // Nature Physics. 2010. Vol. 6, no. 1. P. 56–61.
- 213. Quasiparticle dynamics in a bose insulator probed by interband Bragg spectroscopy / N. Fabbri, S. D. Huber, D. Clément, L. Fallani, C. Fort, M. Inguscio, E. Altman // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 109. P. 055301.
- 214. Ohashi Y., Kitaura M., Matsumoto H. Itinerant-localized dual character of a strongly correlated superfluid Bose gas in an optical lattice // Phys. Rev. A.

2006. Vol. 73. P. 033617.

- 215. Menotti C., Trivedi N. Spectral weight redistribution in strongly correlated bosons in optical lattices // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 235120.
- 216. Pai R. V., Sheshadri K., Pandit R. Phases and transitions in the spin-1 bosehubbard model: Systematics of a mean-field theory // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, no. 1. P. 014503.
- 217. Фазові переходи в моделі дипольного граткового газу / І. В. Стасюк, К. Д. Товстюк, О. Б. Гера, О. В. Величко. Львів, 2002. 50 с. (Препр./ НАН України. Ін-т фізики конденсованих систем; ICMP-02-09U).
- Vaks V. G., Larkin A. I., Pikin S. A. Thermodynamics of an ideal ferromagnetic substance // Soviet Physics JETP. 1968. Vol. 26, no. 1. P. 188–199.
- 219. Chen H. H., Levy P. M. Dipole and quadrupole phase transitions in spin-1 models // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 7. P. 4267–4284.
- 220. Sivardiere J. Critical and multicritical points in fluids and magnets // Lecture Notes in Physics: Static Critical Phenomena in Inhomogeneous Systems / Ed. by A. Pękalski, J. Sznajd. Berlin Heidelberg New York Tokyo : Springer-Verlag, 1984. Vol. 206. P. 247–289.
- 221. Elastic properties of (Pb<sub>y</sub>Sn<sub>1-y</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> solid solutions / Rostyslav Bilanych, Ruslan Yevych, Anton Kohutych, Sergij Perechinskii, Ivan Stoika, Yulian Vysochanskii // Central European Journal of Physics. 2014. Vol. 12, no. 9. P. 611–614.
- 222. Phase transitions in Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> ferroelectric under high pressures / A. G. Slivka,
  E. I. Gerzanich, P. P. Guranich, V. S. Shusta, V. M. Kedyulich // *Condensed Matter Physics*. 1999. Vol. 2, no. 3. P. 415–420.
- 223. Stasyuk I., Velychko O. Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model // Ferroelectrics. 2005. Vol. 316. P. 51–58.
- 224. Zekš B., Shukla G., Blinc R. Dynamics of ferroelectric Rochelle salt // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 3, no. 7. P. 2306–2309.
- 225. Dielectric anomalies and phase transition in glycinium phosphite crystal under the influence of a transverse electric field / I. Stasyuk, Z. Czapla, S. Dacko, O. Velychko // Journal of Physics: Condensed Matter. 2004. Vol. 16, no. 12.

P. 1963–1979.

- 226. *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. Москва : Мир, 1965. 555 с.
- 227. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Ленинград : Изд-во "Наука", 1971. 476 с.
- 228. Stasyuk I. V., Biletskii I. N. Influence of omnidirectional and uniaxial stress on the ferroelectric phase transition in crystals of KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> type // Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser. 1983. Vol. 4, no. 4. P. 79–82.
- 229. Stasyuk I. V., Levitskii R. R., Moina A. P. External pressure influence on ferroelectrics and antiferroelectrics of the KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> family: A unified model // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 8530–8540.
- 230. Time-resolved observation and control of superexchange interactions with ultracold atoms in optical lattices / S. Trotzky, P. Cheinet, S. Fölling, M. Feld, U. Schnorrberger, A. M. Rey, A. Polkovnikov, E. A. Demler, M. D. Lukin, I. Bloch // Science. 2008. Vol. 319, no. 5861. P. 295–299.
#### ДОДАТОК А

## ТАБЛИЦЯ ПЕРЕТВОРЕНЬ СИМЕТРИЗОВАНИХ СЕРЕДНІХ ЗА ОПЕРАЦІЯМИ ТОЧКОВОЇ ГРУПИ СИМЕТРІЇ **D**<sub>4h</sub>

Табл. А.1. Перетворення симетризованих лінійних комбінацій середніх, що відповідають незвідним представленням (НП) точкової групи симетрії  $D_{4h}$ . Зірочкою позначено операції, що залишаються при переході з пониженням симетрії до підгрупи  $D_{2h}$ ; вони зберігають інваріантною симетризовану комбінацію  $\eta_-$  (НП  $B_{1g}$ ).

ΗП	*E	$*C_2^{(z)}$	$C_4$	$C_{4}^{3}$	$*C_2^{(y)}$	$*C_2^{(x)}$	$C_2^{(xy)}$	$C_2^{(x\bar{y})}$	)
$A_{1g}$	$n_+$	$n_+$	$n_+$	$n_+$	$n_+$	$n_+$	$n_+$	$n_{-}$	F
$B_{2u}$	$ n_{-} $	$n_{-}$	-n	-n	-n	$-n_{-}$	$n_{-}$	$ $ $n_{-}$	_
$A_{2u}$	$\eta_+$	$\eta_+$	$\eta_+$	$\eta_+$	$-\eta_+$	$-\eta_+$	$ -\eta_+$	$ -\eta_{-} $	⊦
$B_{1g}$	$\eta_{-}$	$\eta_{-}$	$-\eta_{-}$	$-\eta_{-}$	$\eta_{-}$	$\eta_{-}$	$-\eta_{-}$	$ -\eta_{-} $	_
ΗП	[   *	$I m_{(a}$	$ S_2  = S_2^{(xy)}$	$ S_4  = S_4$	$*m_{(xz)}$	$*m_{(yz)}$	$m_{(x\bar{y})}$	$m_{(xy)}$	
$A_{1g}$	n n	+ r	$n_+ \mid n_+$	$n_+$	$n_+$	$n_+$	$n_+$	$n_+$	
$B_{2u}$	$\ -n$	-r	$n_{-} \mid n_{-}$	$n_{-}$	$n_{-}$	$n_{-}$	$-n_{-}$	$-n_{-}$	
$A_{2u}$	$\ -\eta\ $	$r_+ \mid -r$	$\eta_+   - \eta_+$	$ -\eta_+ $	$\eta_+$	$\eta_+$	$\eta_+$	$\eta_+$	
$ B_{1a} $	$\eta \parallel \eta$	$p_{\perp} \mid n$	$\eta_{-} -\eta_{-}$	$ -\eta $	$\eta_{-}$	$\eta_{-}$	$-\eta_{-}$	$-\eta_{-}$	

#### ДОДАТОК Б

# СИСТЕМИ ЛІНІЙНИХ РІВНЯНЬ ДЛЯ РОЗРАХУНКУ "СПРИЙНЯТЛИВОСТЕЙ"

Матриця А у рівнянні (3.43) має такий явний вигляд:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} g_{+} - \alpha_{1}\Theta & g_{-} & r_{+} & r_{-} \\ g_{-} & g_{+} - \alpha_{2}\Theta & r_{-} & r_{+} \\ r_{+} & r_{-} & s_{+} - \alpha_{3}\Theta & s_{-} \\ r_{-} & r_{+} & s_{-} & s_{+} - \alpha_{4}\Theta \end{pmatrix},$$
(B.1)

у її елементах використано такі позначення:

$$g_{+} = n_{+} - n_{+}^{2} - n_{-}^{2}, \qquad g_{-} = (1 - 2n_{+})n_{-},$$
  

$$r_{+} = (1 - n_{+})\eta_{+} - n_{-}\eta_{-}, \qquad r_{-} = (1 - n_{+})\eta_{-} - n_{-}\eta_{+},$$
  

$$s_{+} = n_{+} - \eta_{+}^{2} - \eta_{-}^{2}, \qquad s_{-} = n_{-} - 2\eta_{+}\eta_{-}, \qquad (B.2)$$

а також

$$\alpha_1 = 2W_{++}^{-1}, \quad \alpha_2 = 2W_{+-}^{-1}, \quad \alpha_3 = 2W_{--}^{-1}, \quad \alpha_4 = (k_\Delta + \frac{1}{2}W_{-+})^{-1}.$$
 (B.3)

Похідні від ПП по "ефективних полях" пов'язані з елементами векторастовпчика **х** таким чином:

$$\frac{\partial n_+}{\partial \mathfrak{f}} = \alpha_1 x_1, \quad \frac{\partial n_-}{\partial \mathfrak{f}} = \alpha_2 x_2, \quad \frac{\partial \eta_+}{\partial \mathfrak{f}} = \alpha_3 x_3, \quad \frac{\partial \eta_-}{\partial \mathfrak{f}} = \alpha_4 x_4, \tag{B.4}$$

де "ефективне поле"  $\mathfrak{f} = h, \tilde{\sigma}, \mu$  приймає значення відповідно до "сприйнятливості", яку слід розрахувати. Явний вигляд вектора-стовпчика **b** теж залежить від вибору "ефективного поля" **f**:

1) 
$$\mathbf{f} = h$$
:  
 $\mathbf{b} = \begin{pmatrix} -r_+ \\ -r_- \\ -s_+ \\ -s_- \end{pmatrix}$ ;  
 $\mathbf{b} = \begin{pmatrix} -k_\Delta r_- \\ -k_\Delta r_+ \\ -k_\Delta s_- \\ -k_\Delta s_+ \end{pmatrix}$ ;  
 $\mathbf{b} = \begin{pmatrix} -g_+ \\ -g_- \\ -r_+ \\ -r_- \end{pmatrix}$ . (B.5)

Цікавим є частинний випадок  $\eta_+ = \eta_- = 0$ , що реалізується у високотемпературній області "напівзаповненої" фази. Тоді матриця **A** стає блочнодіагональною і можна отримати досить прості вирази для "сприйнятливостей":

$$\chi_{h} = \frac{\alpha_{3} \left[ s_{+} (\alpha_{4}\Theta - s_{+}) + s_{-}^{2} \right]}{(\alpha_{3}\Theta - s_{+})(\alpha_{4}\Theta - s_{+}) - s_{-}^{2}},$$
  

$$\chi_{\tilde{\sigma}} = \frac{\alpha_{4}k_{\Delta} \left[ s_{+} (\alpha_{3}\Theta - s_{+}) + s_{-}^{2} \right]}{(\alpha_{3}\Theta - s_{+})(\alpha_{4}\Theta - s_{+}) - s_{-}^{2}},$$
  

$$\chi_{\mu} = \frac{\alpha_{1} \left[ g_{+} (\alpha_{2}\Theta - g_{+}) + g_{-}^{2} \right]}{(\alpha_{1}\Theta - g_{+})(\alpha_{2}\Theta - g_{+}) - g_{-}^{2}}.$$
(B.6)

Знаменники виразів для  $\chi_h$  і  $\chi_{\tilde{\sigma}}$  є однаковими, тому у цьому випадку згадані сприйнятливості розбігаються одночасно.

#### ДОДАТОК В

## ОПТИЧНА ҐРАТКА З ПОДВІЙНИМИ ПОТЕНЦІАЛЬНИМИ ЯМАМИ

Як приклад, розглянемо оптичну ґратку з подвійними локальними потенціальними ямами. Для простоти обмежимось випадком простої кубічної ґратки з періодом  $R_0$ , у якій подвійні мінімуми орієнтовані вздовж однієї з осей (рис. 6.1). Приймемо, що бозе-атоми, перебуваючи у потенціальних ямах ґратки, локалізуються у енергетично найнижчих коливних станах. Для ями, що знаходиться у вузлі ґратки і — це стани  $|i, a\rangle$  і  $|i, b\rangle$ , зосереджені у мінімумах a та b відповідно.

Враховуємо можливість перестрибування бозонів між найближчими позиціями у ґратці: (1) перестрибування між положеннями *a* та *b* у межах однієї подвійної ями; (2) перестрибування між сусідніми подвійними ямами [230]. У першому з цих випадків гамільтоніан для *i*-ї ями (у *i*-му вузлі ґратки) має вигляд

$$\hat{H}_0 = \Omega(c_{ia}^+ c_{ib} + c_{ib}^+ c_{ia}) - \mu(c_{ia}^+ c_{ia} + c_{ib}^+ c_{ib}),$$
(B.1)

де  $c_{ia}(c_{ia}^+)$  та  $c_{ib}(c_{ib}^+)$  — оператори знищення (народження) бозонів у потенціальних мінімумах  $|i, a\rangle$ ,  $(|i, b\rangle)$ ;  $\Omega$  — параметр перестрибування (тунелювання) між ними,  $\mu$  — хімічний потенціал бозонів. Шляхом еквівалентного перетворення

$$c_{ia} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{i1} + d_{i2}), \qquad c_{ib} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{i1} - d_{i2}),$$
(B.2)

від локалізованих станів  $|i,a\rangle$  й  $|i,b\rangle$  до симетричних й антисиметричних

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|i,a\rangle + |i,b\rangle) \equiv |i,1\rangle, \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(|i,a\rangle - |i,b\rangle) \equiv |i,2\rangle,$$

гамільтоніан (В.1) набуває діагонального вигляду:

$$\hat{H}_i = E_1 d_{i1}^+ d_{i1} + E_2 d_{i2}^+ d_{i2}, \tag{B.3}$$

де  $E_{1,2} = \pm \Omega - \mu$ . При  $\Omega < 0$  основним станом є симетричний  $|i,1\rangle$ . За рахунок тунельного розщеплення збуджений стан відділений від основного щілиною  $2|\Omega|$ .

Перестрибування між сусідніми подвійними ямами (випадок 2) дає

$$\hat{H} = \sum_{ij}^{(\parallel)} \sum_{\alpha\beta} \varphi_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha}^{+} c_{j\beta} + \sum_{ij}^{(\perp)} \sum_{\alpha\beta} \Psi_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha}^{+} c_{j\beta}, \qquad (B.4)$$

де перший доданок відноситься до переміщень бозонів у поздовжньому напрямку, а другий — перпендикулярно до нього ( $\alpha, \beta = a, b$ ).

У випадку, коли віддаль  $r_{ab}$  між позиціями (a) і (b) у потенціальній ямі набагато менша ніж віддаль  $R_0$  між сусідніми ямами [230], можна застосувати розклади за степенями відношення  $r_{ab}/R_0$ . Для параметрів перестрибування отримаємо

$$\varphi_{ij}^{aa} = \varphi_{ij}^{bb} = \varphi(R_0), \qquad \varphi_{ij}^{ab} = \varphi_{ij}^{ba} = \varphi(R_0) \pm \varphi'(R_0) \cdot 2r_{ab};$$
  
$$\psi_{ij}^{aa} = \psi_{ij}^{bd} = \psi(R_0), \qquad \psi_{ij}^{ab} = \psi_{ij}^{ba} = \psi(R_0) + \psi'(R_0) \cdot \frac{2r_{ab}^2}{R_0}.$$
(B.5)

Перехід до  $d_{i1}$ ,  $d_{i2}$  виражає гамільтоніан (В.4) як  $\hat{H} = \hat{H}_{\parallel} + \hat{H}_{\perp}$ , де

$$\hat{H}_{\parallel} = \sum_{i < j}^{(\parallel)} \left[ 2\varphi(R_0) d_{i1}^+ d_{j1} - \varphi'(R_0) 2r_{ab} \cdot d_{i1}^+ d_{j2} + \varphi'(R_0) 2r_{ab} \cdot d_{i2}^+ d_{j1} \right] + \text{h.c.}, \quad (B.6)$$

$$\hat{H}_{\perp} = \sum_{ij}^{(\perp)} \left\{ \left[ 2\psi(R_0) + \psi'(R_0) \cdot \frac{2r_{ab}^2}{R_0} \right] d_{i1}^+ d_{j1} - \psi'(R_0) \cdot \frac{2r_{ab}^2}{R_0} d_{i2}^+ d_{j2} \right\} + \text{h.c.}, \quad (B.7)$$

При малому відношенні  $r_{ab}/R_0$  основний внесок належить перестрибуванню між симетричними станами. У НСП, нехтуючи внесками другого (і вище) порядку, перенесення бозе-частинок описується гамільтоніаном

$$\hat{H}_{\parallel} + \hat{H}_{\perp} = \sum_{ij}^{(\parallel)} t_{ij}^{\parallel} d_{i1}^{+} d_{j1} + \sum_{ij}^{(\perp)} t_{ij}^{+} d_{i1}^{+} d_{j1}.$$
(B.8)

Покладемо  $t_{ij}^{\parallel} = t_{ij}^{\perp} \equiv t_{ij}$ , оскільки ефекти локальної анізотропії мало впливають на відповідні матричні елементи ( $\varphi(R_0) \approx \psi(R_0)$ ). В результаті прийдемо до гамільтоніана двостанової моделі

$$\hat{H} = \Omega \sum_{i} \left( d_{i1}^{+} d_{i1} - d_{i2}^{+} d_{i2} \right) - \mu \sum_{i} \left( d_{i1}^{+} d_{i1} + d_{i2}^{+} d_{i2} \right) + \sum_{ij} t_{ij} d_{i1}^{+} d_{j1}, \quad (B.9)$$

де перенесення відбувається по основних станах,  $a - 2|\Omega| = \delta$  має зміст енергії збудження (різниці між енергіями збудженого і основного станів на вузлі). Після заміни  $\mu \to \mu - \delta/2$  оператор (В.8) переходить у гамільтоніан (6.1).

### ДОДАТОК Г

### СТАН З МОДУЛЯЦІЄЮ ЗМІЩЕНЬ

Для опису модуляції з подвоєнням періоду використаємо підхід, що ґрунтується на розбитті вихідної ґратки на дві підґратки. Покладемо

$$\langle \hat{x}_{i1} \rangle = \rho_1, \quad \langle \hat{x}_{i2} \rangle = \rho_2$$
 (Γ.1)

для першої і другої з них, відповідно. При врахуванні міжвузлової взаємодії між зміщеннями  $\Phi_{ij}$  у наближенні середнього поля гамільтоніан системи запишеться при  $t_{ij} \to 0$  та за відсутності зовнішнього поля як

$$\hat{H} = \sum_{i_1} \hat{H}_{i_1} + \sum_{i_2} \hat{H}_{i_2} - \frac{N}{2} \phi(0) \rho_1 \rho_2, \qquad (\Gamma.2)$$

де

$$\hat{H}_{i_1} = -\mu X_{i_1}^{11} + (\delta - \mu) X_{i_1}^{22} + \rho_2 \Phi(0) d(X_{i_1}^{12} + X_{i_1}^{21}),$$
  
$$\hat{H}_{i_2} = -\mu X_{i_2}^{11} + (\delta - \mu) X_{i_2}^{22} + \rho_1 \Phi(0) d(X_{i_2}^{12} + X_{i_2}^{21}).$$
 (Г.3)

Власні значення операторів (Г.3), що діють на базисі станів  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  і  $|2\rangle$ , мають вигляд

$$\lambda_1^{(1,2)} = 0, \quad \lambda_2^{(1,2)} = \frac{\delta}{2} - \mu + \sqrt{\delta^2 / 4 + B_{(2,1)}^2},$$
  
$$\lambda_3^{(1,2)} = \frac{\delta}{2} - \mu - \sqrt{\delta^2 / 4 + B_{(2,1)}^2},$$
 (Г.4)

причому

$$B_1 = \rho_1 \Phi(0)d, \quad B_2 = \rho_2 \Phi(0)d.$$
 (Г.5)

Відповідно, для термодинамічного потенціалу отримується вираз

$$\Omega/N = -\frac{1}{2}\Phi(0)\rho_1\rho_2 - \frac{\Theta}{2}\left(1 + 2\operatorname{ch}\beta\sqrt{\delta^2/4 + B_1^2} \cdot \mathrm{e}^{-\beta(\frac{\delta}{2} - \mu)}\right) - \frac{\Theta}{2}\ln\left(1 + 2\operatorname{ch}\beta\sqrt{\delta^2/4 + B_2^2} \cdot \mathrm{e}^{-\beta(\frac{\delta}{2} - \mu)}\right)$$
(\Gamma.6)

(враховано, що число вузлів у підґратці дорівнює N/2).

З умов рівноваги

$$\frac{\partial \Omega/N}{\partial \rho_1} = 0, \quad \frac{\partial \Omega/N}{\partial \rho_2} = 0 \tag{\Gamma.7}$$

випливають рівняння для параметрів самоузгодження  $\rho_1$ і $\rho_2$ 

$$\rho_{1(2)} = -\frac{2\operatorname{sh}\beta\sqrt{\delta^2/4 + B_{2(1)}^2}}{\mathrm{e}^{\beta(\frac{\delta}{2} - \mu)} + 2\operatorname{ch}\beta\sqrt{\delta^2/4 + B_{2(1)}^2}} \cdot \frac{d^2\phi(0)}{\sqrt{\delta^2/4 + B_{2(1)}}} \cdot \rho_{2(1)}. \tag{\Gamma.8}$$

При  $\Phi_{ij} \neq 0$  для найближчих сусідів фур'є-образ  $\Phi(\vec{q})$  має екстремуми лише в центрі та на межі зони Бріллюена. Отже, можуть реалізовуватися два випадки.

- 1.  $\rho_1 = \rho_2 = \rho$  (однорідне впорядкування зміщень). Рівняння (Г.8) зводиться до отриманого вище (6.37) і має ненульові розв'язки при  $\Phi(0) < 0$ .
- 2.  $\rho_1 = -\rho_2 = \rho$  (знакозмінна модуляція з подвоєнням періоду ґратки).

Тут рівняння (Г.8), переписане для  $\rho$  має справа знак «+». Ненульові розв'язки присутні при  $\Phi(0) > 0$ .

#### додаток д

## ГЕКСАГОНАЛЬНА ҐРАТКА ТИПУ ГРАФЕНУ

У випадку оптичних ґраток, двовимірна гексагональна ґратка типу графену отримується інтерференцією трьох когерентних лазерних променів [138], сума хвильових векторів яких дорівнює нулю  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 = 0$  і кути між напрямками  $(2\pi)/3$ . Така ґратка містить дві трикутні підґратки A і B, зсунуті на вектор  $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$ . Елементарна комірка ґратки містить два вузли, по одному вузлу із обидвох підґраток. Для даної ґратки (рис. Д.1) вектори трансляцій:

$$\mathbf{a_1} = \left(a\sqrt{3}, 0\right), \ \mathbf{a_2} = \left(a\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3}{2}a\right). \tag{Д.1}$$

Гексагональній ґратці відповідає гексагональна зона Бріллюена в оберненому просторі хвильових векторів. Це є правильний шестикутник з двома нееквівалентними точками *K*, *K'* в кутах зони (рис. Д.2). Вектори трансляцій:

$$\mathbf{b_1} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}a}, \frac{1}{3a}\right), \ \mathbf{b_2} = \left(0, \frac{2}{3a}\right); \tag{Д.2}$$

 $|\mathbf{b_1}| = |\mathbf{b_2}| = \frac{2}{3a}, a$  — відстань між найближчими сусідами у прямій ґратці. Віддаль від центру зони Бріллюена до точок K, K' дорівнює  $\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}$ .

При розгляді енергетичного спектру квантових частинок (бозонів) на оптичній ґратці можна використовувати підхід сильного зв'язку. Він ґрунтується на врахуванні перестрибувань частинки між найближчими вузлами, яке описується параметром t, пов'язаним із перекриттям хвильових функцій бозе-частинок, локалізованих у цих вузлах. Координаційне число кожного атома z = 3.

$$\mathbf{R}_{1} = \left(\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2}\right), \mathbf{R}_{2} = \left(-\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2}\right), \mathbf{R}_{3} = (0, -a).$$
(Д.3)





Рис. Д.1. Найближчі сусіди вузлів з підґраток A і B.

Рис. Д.2. Перша зона Бріллюена,  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2 -$  вектори трансляцій.

Фур'є-образи енергії перестрибування на сусідні вузли у двох випадках:  $A \Rightarrow B$  $(J^{AB}(\mathbf{q}))$  і  $B \Rightarrow A (J^{BA}(\mathbf{q}))$  відрізняються знаком перед векторами  $\mathbf{R}_c$  (рис. Д.1):

$$J^{AB}(\mathbf{q}) = t \sum_{c=1}^{3} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_{c}}, \qquad J^{BA}(\mathbf{q}) = t \sum_{c=1}^{3} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{c}}.$$
 (Д.4)

Отримуємо

$$J^{AB}(\mathbf{q}) = t \left( e^{-iq_y a} + 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_x a\right) e^{i\frac{q_y a}{2}} \right) \equiv J(\mathbf{q}),$$
  
$$J^{BA}(\mathbf{q}) \equiv J(-\mathbf{q}) \tag{Д.5}$$

і в загальному випадку безрозмірний параметр, пов'язаний із перенесенням A ⇒ B між найближчими сусідами, має вигляд:

$$\gamma(\mathbf{q}) = \frac{\sqrt{|J^{AB}(\mathbf{q}) J^{BA}(\mathbf{q})|}}{t} = (\textbf{Д.6})$$
$$= \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_xa\right)\cos\left(\frac{3}{2}q_ya\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_xa\right)}.$$

Зауважимо, що  $\gamma(\mathbf{q}) = 0$  в точках K' і K зони Бріллюена.

#### ДОДАТОК Е

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках / І. В. Стасюк, Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, О. Г. Сливка, О. В. Величко. Ужгород : Ґражда, 2009. 392 с.
- Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах / І. І. Григорчак, П. П. Костробій, І. В. Стасюк, М. В. Токарчук, О. В. Величко, Ф. О. Іващишин, Б. М Маркович. Львів : Растр–7, 2015. 285 с.
- Stasyuk I., Velychko O. Theory of Rochelle salt: beyond the Mitsui model // Ferroelectrics. 2005. Vol. 316. P. 51–58. [SCImago Q3]
- Electret effect in intercalated crystals of the A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> group / I. Grygorchak, S. Voitovych, I. Stasyuk, O. Velychko, O. Menchyshyn // Condensed Matter Physics. 2007. Vol. 10, no. 1(49). P. 51–60. [SCImago Q3]
- Stasyuk I. V., Grygorchak I. I., Velychko O. V. Intercalation induced electret effect in GaSe and InSe crystals: Experiment and theory // Ferroelectrics. 2008. Vol. 362, no. 1. P. 115–122. [SCImago Q3]
- Вплив полів на сегнетоелектрики типу лад-безлад / І. В. Стасюк, Р. Р. Левицький, А. П. Моїна, О. В. Величко // Український фізичний журнал: Огляди. 2008. Т. 4, № 1. С. 3–63.
- Velychko O. V., Stasyuk I. V. Phase separation in lithium intercalated anatase: A theory // Condensed Matter Physics. 2009. Vol. 12, no. 2. P. 249–266.

[SCImago Q3]

- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Two-state Bose–Hubbard model in the hard-core boson limit // Condensed Matter Physics. 2011. Vol. 14, no. 1. P. 13004 : 1–14. [SCImago Q3]
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Bose–Einstein condensation in the excited band and the energy spectrum of the Bose–Hubbard model // Theoretical and Mathematical Physics. 2011. Vol. 168, no. 3. P. 1347–1357. [SCImago Q3]
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. The two-state Bose–Hubbard model in the hardcore boson limit: Non-ergodicity and the Bose–Einstein condensation // Condensed Matter Physics. 2012. Vol. 15. P. 33002 : 1–9. [SCImago Q3]
- 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.
- Стасюк І. В., Дулепа І. Р., Величко О. В. Дослідження бозонного спектру двовимірних оптичних ґраток зі структурою типу графену. Нормальна фаза // Український фізичний журнал. 2014. Т. 59, № 9. С. 889–901.
- Стасюк І. В., Величко О. В., Дулепа І. Р. Дослідження бозонного спектру двовимірних оптичних ґраток зі структурою типу графену. Надплинна фаза // Український фізичний журнал. 2014. Т. 59, № 10. С. 994–1002.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Electron spectrum of intercalated stage ordered layered structures: Periodic Anderson model approach // Mathematical modeling and computing. 2015. Vol. 2, no. 2. P. 191–203.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V., Vorobyov O. Phonon-like excitations in the twostate Bose–Hubbard model // Condensed Matter Physics. 2015. Vol. 18, no. 4.
   P. 43004 : 1–14. [SCImago Q3]
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Bose–Einstein condensation and/or modulation of "displacements" in the two-state Bose–Hubbard model // Condensed Matter Physics. 2018. Vol. 21, no. 2. P. 23002 : 1–17. [SCImago Q3]

- Velychko O. V., Stasyuk I. V. Thermodynamics of quantum lattice system with local multi-well potentials: dipole ordering and strain effects in modified Blume– Emery–Griffiths model // Phase Transitions. 2019. Vol. 92, no. 5. P. 420–429. [SCImago Q3]
- Electret effect in intercalated crystals of the A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup> group / I. I. Grygorchak, S. Voitovych, I. V. Stasyuk, O. Velychko, O. Menchyshyn // VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. Book of abstracts. Lviv (Ukraine), 2006. P. 29.
- Stasyuk I. V., Grygorchak I. I., Velychko O. V. Intercalation induced electret effect in GaSe and InSe crystals: Experiment and theory // Ferroelectric thin film days (2006) and 4th French and Ukrainian meeting on ferroelectricity. Amiens (France), 2006.
- Stasyuk I. V., Vorobyov O. A., Velychko O. V. Thermodynamics and dielectric anomalies in ionic conductors and intercalated crystal structures // Abstract book of the 9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity RCBJSF-9. Vilnius (Lithuania), 2008. P. 28.
- Velychko O. V. Deformational effects in the two-positional lattice gas approach for intercalated systems // The 3-rd Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications". Book of abstracts. Lviv (Ukraine), 2009. P. 125.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Intercalation induced ferroelectric phenomena in systems with two-positional voids // XXX International School on Ferroelectrics Physics, Programme & abstracts. Przesieka (Poland), 2009. P. L-16.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Interplay of phase transitions and internal piezoeffect in Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> // 2-nd International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems". Uzhgorod (Ukraine), 2009. P. 9.
- 24. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Dielectric anomalies produced by intercalation of crystals with acentric localization of guest ions // The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Book of abstracts. Yoko-

hama (Japan), 2010. P. P2c-22.

- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Thermodynamics and dynamics of the two-state Bose–Hubbard model in the effective pseudospin representation // The 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO 36, Programme and abstracts. Lviv (Ukraine), 2011. P. 60.
- 26. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Bose–Einstein condensation in the two-state Bose– Hubbard model: the hard-core boson limit // The 3rd International Conference "Quantum Electrodynamics and Statistical Physics" (QEDSP2011), Book of abstracts. Kharkov (Ukraine), 2011. P. 170–171.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Two-state hard-core Bose–Hubbard model: beyond the random phase approximation // The 4th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" dedicated to the 140th anniversary of the birth of Marian Smoluchowski (1872–1917), Programme and abstracts. Lviv (Ukraine), 2012. P. 211.
- Velychko O. V., Stasyuk I. V. Two-state hard-core Bose–Hubbard model: Bose– Einstein condensation in excited band and non-ergodic contribution // International Conference "Problems of theoretical physics" dedicated to the 100th anniversary of Alexander Davydov, Program & Proceedings. Kyiv (Ukraine), 2012. P. 111.
- Velychko O. V., Stasyuk I. V. The effect of the stage ordering in layered crystals on electron states // Proceedings of the VI International Conference "Physics of disordered systems". Lviv (Ukraine), 2013. P. 37.
- 30. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Intercalated stage-ordered layered structures in the framework of the periodic Anderson model // XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Conference proceedings. Ivano-Frankivsk (Ukraine), 2015. P. 54.
- 31. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Electron spectrum of the intercalated stageordered layered structures // International research and practice Conference

"Nanotechnology and Nanomaterials" (Nano-2015). Book of abstracts. Lviv (Ukraine), 2015. P. 487.

- 32. Величко О. В. Квантова ємність інтеркальованих шаруватих систем зі стадійним впорядкуванням у підході узагальненої періодичної моделі Андерсона // Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15). Збірник матеріалів. Львів (Україна), 2015. С. 82.
- 33. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Phonon-like excitations and modulational instability in the two-state Bose–Hubbard model // Bogolyubov Conference "Problems of Theoretical Physics" dedicated to the 50th anniversary of the Bogolyubov Institute for Theoretical Physics of the NAS of Ukraine, Program & abstracts. Kyiv (Ukraine), 2016. P. 41.
- 34. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Electron properties of intercalated stage ordered layered structures in the framework of the periodic Anderson model // Topical problems of semiconductor physics. IX International conference. Abstract book. Truskavets (Ukraine) : "UKRPOL" Ltd., 2016. P. 42.
- 35. Stasyuk I. V., Velychko O. V. Electrons in the intercalated stage ordered layered structures: Description by the periodic Anderson model // The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016). Abstract Book. Lviv (Ukraine) : Eurosvit, 2016. P. 266.
- 36. Velychko O. V., Stasyuk I. V. Modelling of electronic properties of the stage ordered layered structures intercalated by complex particles // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th International Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17 and The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17. Abstract Book. Lviv & Yaremche (Ukraine) : Task Publishing (Gdańsk), 2017. P. 166–167.
- 37. Velychko O. V., Stasyuk I. V. Thermodynamics of quantum lattice gas with local double-well potentials: charge ordering and delocalization of particles //

V Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics. Programme & abstracts. Uzhhorod (Ukraine), 2018. P. 11.

- Velychko O. V., Stasyuk I. V. Dipole ordering and strain effects in the deformable Blume–Emery–Griffiths model // The 5-th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications", Programme and abstracts. Lviv (Ukraine), 2019. P. 166.
- Stasyuk I. V., Velychko O. V. Description of pressure effects in ferroelectrics of the Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> family // IX International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Programme and abstracts. Uzhhorod (Ukraine), 2020. P. 36–39.

#### додаток є

### АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на: VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (Lviv, Ukraine, 2006); Ferroelectric thin film days (2006) and 4th French and Ukrainian meeting on ferroelectricity (Amiens, France, 2006); Фізика і технологія тонких плівок і наносистем, Матеріали XI Міжнародної конференції МКФТТПН-XI (Івано-Франківськ, Україна, 2007); the 9th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity RCBJSF-9 (Vilnius, Lithuania, 2008); The 3-rd Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Lviv, Ukraine, 2009); XXX International School on Ferroelectrics Physics (Przesieka, Poland, 2009); 2-nd International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhgorod, Ukraine, 2009); The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, (Yokohama, Japan, 2010); VII міжнародна школа-конференція "Актуальні проблеми фізики напівпровідників" (Дрогобич, Україна, 2010); The 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics MECO 36 (Lviv, Ukraine, 2011); The 3rd International Conference "Quantum Electrodynamics and Statistical Physics" (Kharkov, Ukraine, 2011); The 4th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Lviv, Ukraine, 2012); International Conference "Problems of theoretical physics" (Kyiv, Ukraine, 2012); VIII International school-conference "Actual problems of semiconductor physics" (Drohobych, Ukraine, 2013); the VI International Conference "Physics of disordered systems" (2013, Lviv, Ukraine); XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, 2015); International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, Ukraine, 2015); Науково-технічна конференція «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15) (Львів, Україна, 2015); IX International conference "Topical problems of semiconductor physics" (Truskavets, Ukraine, 2016); The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 2016); Bogolyubov Conference "Problems of Theoretical Physics" (Kyiv, Ukraine, 2016); Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies: The 14th International Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'17 and The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems PDS'17 (Lviv & Yaremche, Ukraine, 2017); V Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (Uzhhorod, Ukraine, 2018); The 5-th Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Lviv, Ukraine, 2019), а також на семінарах в Інституті фізики конденсованих систем HAH України.

### ПОДЯКИ

Я щиро вдячний своєму науковому керівнику професору Ігорю Васильовичу Стасюку за розуміння й терплячість, мудрі поради й постійну допомогу при виконанні роботи впродовж довгих років — без його підтримки дисертація не була б написана (на жаль, це сталось надто пізно...). Вельми вдячний завідувачу відділу квантової статистики д.ф.м.н. Олегу Володимировичу Держку за доброзичливе сприяння роботі над дисертацією. Також висловлюю велику подяку за наукові дискусії усім співробітникам рідного відділу квантової статистики й усього Інституту. Особливу подяку за наполегливу турботу й безкомпромісну увагу до роботи над дисертацією висловлюю двом секретарям: вченому секретар'ю спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 д.ф.-м.н. Андрію Михайловичу Швайці та вченому секретарю Інституту к.ф.-м.н. Ірині Степанівні Бзовській!

Олег Величко