

МЕЖСЛОЕВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СЕЛЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Т.Р. МЕХТИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана
370143, г. Баку, пр. Г. Джавида, 33

Изучены вклады вандерваальсовых и кулоновских сил в межслоевое взаимодействие в селениде галлия. Показано, что вандерваальсовское взаимодействие между двумя пластинами селенида галлия удовлетворительно описывается теоретической моделью Линнинга-Джонсона. Полученные результаты позволяют утверждать, что основной вклад в межслоевое взаимодействие вносит ковалентное взаимодействие, а не вандерваальсовые и кулоновские силы.

Характерной особенностью кристаллического строения селенида галлия является слоистость. Слои представляют собой пачки плотно упакованных монослоев, расположенных в последовательности анион-катион-анион-анион ($\text{Se}-\text{Ga}-\text{Ga}-\text{Se}$), связанных сильными ионно-ковалентными взаимодействиями. Взаимодействие между слоями слабое, в основном, вандерваальсовского типа. Последнее утверждение является недостаточно обоснованным, поскольку среди опубликованных работ отсутствуют сообщения о теоретических либо экспериментальных исследованиях вандерваальсовского, кулоновского и ионно-ковалентных взаимодействий в селениде галлия.

Вандерваальсовское взаимодействие между макроскопическими конденсированными телами, в частном случае - между двумя пластинами, разделенными плоской щелью, теоретически проанализировано в работах [1-6], результаты которых далее были использованы для интерпретации экспериментов по вандерваальсовскому взаимодействию между пластинами из анизотропных кристаллов хлористой ртути и слюды.

Полагая, что пластины и среда, заполняющая плоскую щель между ними, являются изотропными, в общем случае для свободной энергии, описывающей вандерваальсовское взаимодействие, имеем следующее выражение:

$$E(l) = \frac{ST}{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \int q dq \left\{ \ln \left[1 - \frac{(\rho_1 - \rho_2)(\rho_2 - \rho_3)}{(\rho_1 + \rho_2)(\rho_2 + \rho_3)} e^{-2\rho_2 l} \right] + \ln \left[1 - \frac{(\varepsilon_1 \rho_1 - \varepsilon_2 \rho_2)(\varepsilon_2 \rho_2 - \varepsilon_3 \rho_3)}{(\varepsilon_1 \rho_1 + \varepsilon_2 \rho_2)(\varepsilon_2 \rho_2 + \varepsilon_3 \rho_3)} e^{-2\rho_2 l} \right] \right\}, \quad (1)$$

в котором предполагается, что все величины под знаком суммы зависят от минимум частот $i\omega_n$, где $\omega_n = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) n$.

Штрих у знака суммы означает, что член с $n=0$ берется с половинным весом. Далее, $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ - диэлектрические проницаемости пластин и среды, заполняющей плоскую щель, соответственно. В нашем случае $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ (GaSe) и

$$\varepsilon_3 = 1, \rho_j(\omega, q) = -i\chi_j(\omega, q) = \left(q^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right)^{0.5} ; \quad \text{Re } \rho_j \geq 0.$$

Уже, исходя из общих соображений, следует, что для одинаковых пластин и пустой щели между ними характер

вандерваальсовского взаимодействия соответствует притяжению, величина которого монотонно убывает с увеличением щели между пластинами. Зависимость вклада в вандерваальсовскую энергию, учитывающего влияние только второго члена выражения (1), от величины зазора щели между пластинами GaSe указывает на существование слабого размытого максимума в области расстояний от $2 \cdot 10^{-8}$ до $6 \cdot 10^{-8}$ см. При этом величина вандерваальсовской энергии $E(l)$ в предполагаемом месте максимума равна -0.3 эВ. Для оценки молекулярных сил, действующих между двумя пластинами, воспользуемся выражением [7,8]

$$f(l) = -\left(\frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \right) \int_0^\infty \left[\frac{x^2}{2} + x + 1 \right] e^{-x} \Delta_{31} \Delta_{32} d\xi = -\frac{A(l)}{6\pi l^3}, \quad (2)$$

где $x = 2\xi \Delta_{31} \Delta_{32} / c$; $\Delta_{31} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_3) / (\varepsilon_1 + \varepsilon_3)$ и функция $A(l)$ отражает зависимость константы Хамакера от толщины прослойки l , связанной с проявлением электромагнитного запаздывания. При $l \rightarrow 0$ данное уравнение переходит в асимптотику

$$f(l) = -\left(\frac{\hbar}{8\pi^2 l^3} \right) \int_0^\infty \Delta_{31} \Delta_{32} d\xi = -\frac{A(l)}{6\pi l^3}, \quad (3)$$

которая применима для $l \ll \lambda_0 / 2\pi$, когда можно пренебречь электромагнитным запаздыванием. При $l \rightarrow \infty$ уравнение переходит в асимптотику

$$f(1) = -\frac{\pi^2 c \hbar}{240 \sqrt{\varepsilon_2} I^4} \frac{(\varepsilon_{1_1} - \varepsilon_{2_1})(\varepsilon_{1_2} - \varepsilon_{2_2})}{(\varepsilon_{1_1} + \varepsilon_{2_1})(\varepsilon_{1_2} + \varepsilon_{2_2})} F\left(\frac{\varepsilon_{1_1}}{\varepsilon_{2_1}}, \frac{\varepsilon_{2_2}}{\varepsilon_{1_2}}\right), \quad (4)$$

которая применима для всех $I > \lambda_0/2\pi$, когда полностью проявляется эффект запаздывания. Значения функции F табулированы в работах [5,6]. В работе [9] рассмотрены области применимости асимптотик. В случае системы GaSe-вакуум-GaSe асимптотика (3) дает ошибку, превышающую 20 % при зазорах больших 40 Å. Асимптотику (4) можно использовать для $I > 30$ нм. При $I < 30$ нм ошибка около 25 %.

Значение константы Хамакера было получено из выражения

$$A(\infty) = \frac{3}{4} \int_0^\infty x dx \ln \left[1 - \left(\frac{e(0) - 1}{e(0) + 1} \right)^2 e^{-x} \right],$$

которое в случае GaSe оказалось равным 0.489 (в сд. $k_B T$).

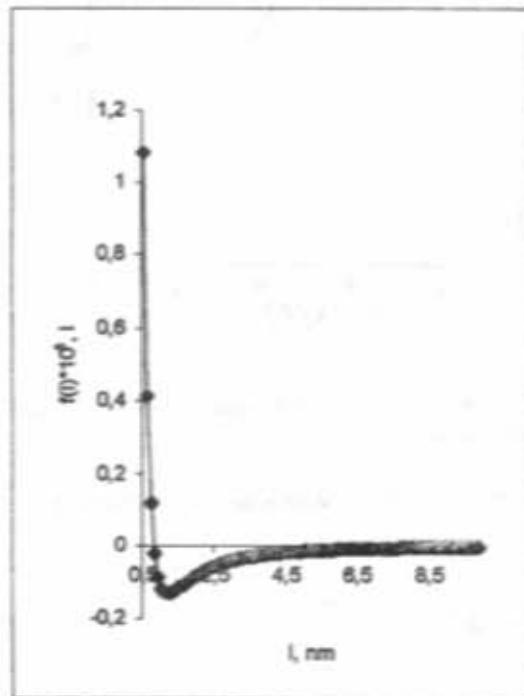


Рис. 1. Зависимость $f(1)$ от толщины прослойки I .

Для расчета межмолекулярных сил при толщинах прослойки меньше, чем 0.1 нм, необходимы полные сведения о всей частотной зависимости диэлектрической проницаемости для взаимодействующих пластин. Такая зависимость в случае GaSe была получена из соответствующих расчетов по данным зонной структуры, приведенных в работе [21]. На рис. 1,2 представлены зависимости $A(I)$ и $f(I)$ от толщины прослойки I для GaSe. Рассмотренная теоретическая модель дает результаты близкие к экспериментальным, несмотря на то, что в ней отсутствует учет анизотропии диэлектрической проницаемости пластин, а также их структурного строения. Учет сложности строения кристалла GaSe проводился по методике, предложенной в теоретической работе [8] для мно-

гослойных систем. Однако, полученные результаты не вносят существенных поправок в полученные ранее данные по вандерваальсовой энергии.

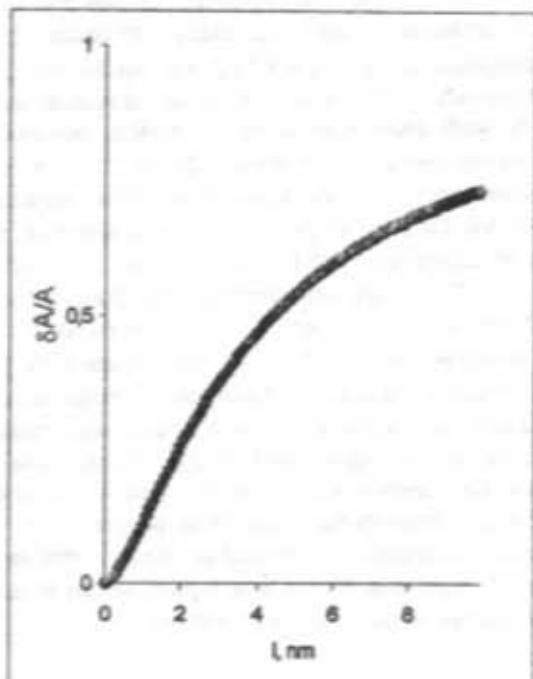


Рис. 2. Зависимость $\delta A/A$ от толщины прослойки I .

Анизотропия диэлектрической проницаемости взаимодействующих в вакууме твердых тел, как было показано в работах [10,11], может привести к повороту пластинок кристаллов относительно оси, нормальной к поверхностям, ограничивающим плоскую прослойку. Равновесию должна отвечать такая ориентация осей кристаллов, которая соответствует максимуму энергии притяжения между пластинками, то есть максимальному понижению свободной энергии системы. Однако, это возможно, если в плоскости щели лежат оси с главными значениями тензора диэлектрической проницаемости анизотропных однодimensionalных пластинок. Если выделенная ось перпендикулярна плоскости щели то, как указывается в [10], результат аналогичен решению задачи для изотропных пластин, рассмотренной ранее. Сказанное хорошо иллюстрируется работой [11], в которой на примере одноосного сильно-анизотропного кристалла $HgCl_2$ (как известно для $HgCl_2$ $n=1.973$ и $n=2.656$) показано, что изменение энергии межмолекулярного притяжения в вакууме не превышает 1 % во всем интервале возможных углов поворота.

В экспериментальных исследованиях вандерваальсовых взаимодействий, проведенных на образцах «e-GaSe» при $T=300$ К в вакууме [22], были использованы две методики, описанные в работах [12, 13]. Результаты экспериментов приведены на рис. 3. В двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость критического расстояния R -скакка от величины C/R , где C - жесткость пружины (точность измерений зазора между пластинами обеспечивалась использованием оптического интерферометра и была не хуже 0.2 нм; толщина использованных пластинок - 1 мкм, радиус кривизны цилиндра $R = 1$ см). Зависимость можно интерпретировать как пересечение

двух наклонных прямых, соответствующих двум возможным ситуациям вандерваальсовского взаимодействия: $H < \lambda_0$ и $H > \lambda_0$, где λ_0 - характерная длина волн. В первом случае наклон прямой определяется константой Хамакера A , значение которой, как следует из рассматриваемых экспериментов, равно $4.9 \cdot 10^{-12}$ эрг. Во втором случае существенными становятся эффекты запаздывания, и наклон прямой определяется константой B , значение которой, как следует из рис. 3, равно $0.25 \cdot 10^{-19}$ эрг см. Точка пересечения двух прямых лежит в области значений H около 100 нм. На этом же рисунке также приведена зависимость показателя степени n от H -скакка. В области от 10 нм до 100 нм эта зависимость представляет собой главный переход n , равного 2 - к 3. До 10 нм и после 100 нм зависимость n от H отсутствует. Оценка значения ε_0 - статической диэлектрической проницаемости, соответствующей приведенным выше экспериментальным результатам, согласно работам [14, 15], дает величину 7.6. Сравнивая ее с данными работы [16], можно говорить о достоверности полученных для GaSe результатов. Оценим теперь величины вандерваальсовой энергии для межслоевого взаимодействия и подвижности атомов в селениде галлия, используя соотношения

$$E_V = -L/R^6; \quad L = A/\pi^2 m^2; \quad a = 2(L/3I)^{1/2},$$

где m - число молекул в 1 см³; A - константа Хамакера для GaSe; R - расстояние (Se-Se) между слоями; I - ионизационный потенциал. Число молекул в 1 см³ и значение R для β -GaSe использованы из данных работы [17]. Ионизационный потенциал в случае β -GaSe равен примерно 13.6 зВ. Таким образом $E_V = -0.227$ зВ и $a = 0.85 \cdot 10^{-22}$ см³.

Вклад кулоновских взаимодействий в химическую связь оценивался следующим образом. Согласно [18], кулоновская энергия, приходящаяся на одну элементарную

ячейку, определяется выражением: $W = \frac{Ze^2}{a} A_{ij}$, в котором $A_{ij} = \sum_{\alpha j} r_i r_j \Gamma_{ij}$ - константа Маделунга; Z - заряды отдельных ионов

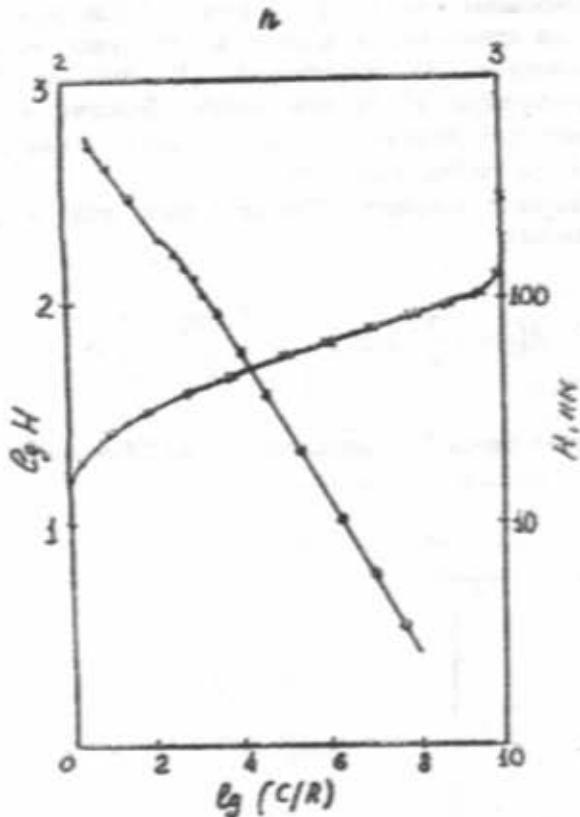


Рис. 3. Зависимость критического расстояния H -скакка от величины C/R

Вычисление Γ_{ij} проводилось по соотношению [19]

$$\Gamma_{ij} = \left(2 - \delta_{ij} \right) \left\{ \frac{a}{2} \sum_i \frac{1 - \operatorname{erf} \left(R \bar{C}_i - \bar{C}_j + t \right)}{\left| \bar{C}_i - \bar{C}_j + t \right|} + \frac{2\pi}{V} \sum_i \frac{e^{-\frac{q^2}{4R^2}}}{q^2} e^{(\bar{C}_i - \bar{C}_j)} - \frac{\pi a}{2VR^2} - \frac{Ra}{\sqrt{\pi}} \delta_{ij} \right\},$$

где a - минимальный из параметров решетки; C_i - радиус-вектор i -го атома нулевой элементарной ячейки; t и q -векторы трансляций, соответственно, прямой и обратной решеток; V - объем элементарной ячейки; R - звездовский параметр. Симметрия решетки приводит к тому, что Γ_{ij} обладают некоторой симметрией, что позволяет снизить объем вычислений [20]. Вклад кулоновской энергии в полную энергию составляет для β -GaSe - 2.7408 Ry, γ -GaSe - 2.743 Ry. Оценка величины

вклада кулоновской энергии в межслоевое взаимодействие дает значение ~ 0.03 Ry для всех полигипнов.

Полученные результаты позволяют утверждать, что основной вклад в межслоевое взаимодействие вносит коалентное связывание, а не вандерваальсовые и кулоновские силы, и, следовательно, существование различных полигипнов селенида галлия определяется возможностями состояниями всей электронной подсистемы.

- [1] Е.М. Лившиц Докл. АН СССР, 1954, т.97, №4, с. 643-657
- [2] Е.М. Лившиц Докл. АН СССР, 1954, т.100, №5, с. 879-883

- [3] Е.М. Лившиц ЖЭТФ, 1955, т.29, №1, с.94-100
- [4] И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лившиц, Л.П. Питоевский ЖЭТФ, 1959, т.37, №1, с.229-242
- [5] И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лившиц, Л.П. Питоевский

- ской УФН, 1961, т. 73, №3, с. 381-402
[6] Ю.С.Бараш, В.Л.Гинзбург УФН, 1975, т. 116, №1, с.5-40
[7] D.Chan, P.Richmond Proc. Roy. Soc. London A, 1977, vol.353, n.2, pp.163-178
[8] B.W.Ninham and V.A.Parsegian J. Chem. Phys. 1971, vol.32, n.1, pp.133-138.
[9] Я.И. Рабинович Коллоид. журн. 1979, т. 41, № 6, с.1146-1151
[10] Ю.С.Бараш В кн. "Силы Ван-дер-Ваальса", 1988, М., "Наука"
[11] Б.В.Дерагин, Н.В.Чураев, В.М.Муллер В кн. "Поверхностные силы", 1987, М., "Наука"
[12] D.Tabor, R.H.S.Winterton Proc. Roy. Soc., A, 1969, n.312, pp.435-450
[13] J.N.Israelachvili, D.Tabor Nature Physical Science, 1972, vol.236, 68, p.106
[14] R.W.Ditchburn Light 1952, London, Blackie and Son.
[15] H.Krupp Adv. Colloid Interface Sci., 1967, 1, p.111
[16] P.C.Leung, G.Andermann, W.G.Spitzer and C.A.Mead J. Phys. Chem. Soc. 1966, 27, p.849-856
[17] A.Kuhn, A.Chevy, R.Chevalier Phys. Stat. Sol. (a), 1975, 31, pp.469-475
[18] G.Simon, G.R.Zeller Phys. Chem. Solids, 1974, 5, pp.187-194
[19] М.Бори, Х.Куль В кн. "Динамическая теория кристаллических решеток", ИЛ, 1958
[20] Т.Р.Мехтиев, В.С.Рынинский, В.Я.Штейнишрайбер ДАН Азерб. ССР, 1980, т. XXXVI, №11, с.21-23.
[21] Т.Р.Мехтиев, А.М. Алиев, В.С.Рынинский, В.П. Радионов Препринт №419, 1991.
[22] Т.Р.Мехтиев, А.М. Алиев, В.П. Радионов Письма ЖЭТФ, 1991, т. 17, вып. 2.

T.R. Mehdiyev

HALLİUM SELENİDDƏ TƏBƏQƏLƏR ARASINDAKI QARŞILIQLI TƏ'SİR

Hallium selenidde təbəqələr arası qarşılıqlı tə'sir Vandervalla və Kulon qüvvələrinin verdiyi olaraq öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, hallium selenidin iki ləvhası arası Vandervalla qarşılıqlı tə'siri Lifshits-Dzyaloshinskii modeli vasitəsilə kiçik qədər yaxşı təsvir etmək olur. Alınan nticələr iddia etməye imkan verir ki, təbəqələr arası qarşılıqlı tə'sir əsas olaraq Vandervalla və Kulon qüvvələri yox, kovalent qarşılıqlı tə'sir qüvvələri verir.

T.R. Mehtiyyev

INTERLAYER INTERACTION IN A GALLIUM SELENIDE

The contributions of the Van-der-Waals and Coulomb forces in interlayer interaction in a gallium selenide are investigated. It's shown, that the Van-der-Waals interaction between two plates of a gallium selenide is satisfactorily described by a Lifshits-Dzyaloshinskii theoretical model. The obtained outcomes allow to state, that the covalent interaction is the main contribution into interlayer interaction, instead of the Van-der-Waals and Coulomb forces.

Датта постулатифика: 09.04.97

Редактор: Ф.М. Гапашинзаде