

УДК 538.1

©1995

ДИФФУЗИЯ ИОНОВ В СЛОИСТОМ КРИСТАЛЛЕ

В.К.Дугаев, П.П.Петров

Черновицкое отделение института проблем материаловедения АН Украины, Государственный университет «Львовская политехника», Львов
 Поступила в Редакцию 26 апреля 1994 г.

Рассмотрена задача о диффузии заряженной легкой примеси в межслоевом пространстве слоистого кристалла. Основным механизмом, контролирующим диффузионный процесс, считается взаимодействие с Ферми-газом электронов, локализованных в соседних слоях.

Рассматриваемая постановка задачи, когда подвижность ионов лимитируется взаимодействием с двумерным электронным газом, соответствует реальным физическим условиям, при которых, например, происходит диффузия легких интеркалируемых ионов (Li^+ , Na^+) в TiS_2 [1]. Действительно, электронный газ в этих системах локализован в основном в пределах слабо связанных двумерных слоев, между которыми в достаточно широком межслоевом пространстве движутся интеркалируемые ионы. При $T > 300$ К диффузия ионов настолько велика, что они легко могут заполнить все межслоевое пространство при приложении тянущего электрического поля, а при изменении полярности полностью его освободить. Можно предположить, что частицы движутся в межслоевом пространстве почти как свободные: потенциальный рельеф, связанный с кристаллическим полем решетки для них мал ввиду малости ионного радиуса частицы по сравнению с параметром решетки $2a$ (точнее, выполняется соотношение $k_B T \gg U$, где U — характерная высота барьера). Однако кулоновское взаимодействие с электронным газом, сосредоточенным в плоскости слоев, в общем случае не является слабым и тормозит движение ионов.

Использованный далее подход соответствует задаче о диффузии тяжелых частиц (ионов), взаимодействующих с легкими (электронами) [2]. При этом электроны считаются двумерными и локализованными в соседних слоях. Кроме того, предполагается сильное вырождение электронного газа $\varepsilon_F \gg k_B T$.

Частица, которая движется в межслоевом пространстве (рис. 1) со скоростью v , испытывает действие силы, связанной с рассеянием электронов. В системе координат движущейся частицы можно определить суммарный импульс, передаваемый в единицу времени частице от столкновений с электронами одного из слоев [2,3]. Эта величина есть сила сопротивления, действующая на частицу:

$$F_i^{\text{res}} = \hbar \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{m}\mathbf{v}/\hbar}) [1 - f(\varepsilon_{\mathbf{k}'+\mathbf{m}\mathbf{v}/\hbar})] (\mathbf{k} - \mathbf{k}')_i. \quad (1)$$

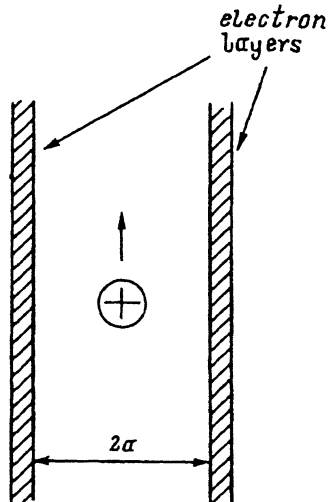


Рис. 1. Схематическое изображение движения иона в межслоевом пространстве.

Здесь $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ — вероятность рассеяния электрона из состояния с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ в состояние с импульсом $\hbar\mathbf{k}'$; $f(\varepsilon_{\mathbf{k}})$ — Ферми-функции распределения электронов. В дальнейшем везде \mathbf{v} , \mathbf{k} , \mathbf{k}' — двумерные векторы.

Если движение частицы происходит под действием некоторой внешней силы \mathbf{F}^{ext} (имеется в виду тянущее электрическое поле), то выполняются соотношения

$$\mathbf{F}^{\text{res}} = -\mathbf{F}^{\text{ext}}, \quad \mathbf{v} = \mu\mathbf{F}^{\text{ext}}, \quad (2)$$

где μ — подвижность частицы. Коэффициент диффузии D находится из соотношения Эйнштейна $D = \mu k_B T$.

Предполагая рассеяние электронов на частице упругим, запишем

$$W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}), \quad (3)$$

где $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ — матричный элемент взаимодействия. В линейном приближении по скорости \mathbf{v} , учитывая, что $\varepsilon_F \gg k_B T$, из (1) и (3) находим

$$F_i^{\text{res}} = -\pi\hbar \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) (\mathbf{k} - \mathbf{k}')_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}')_j v_j. \quad (4)$$

Умножая (4) на v_i и усредняя по направлениям \mathbf{v} , в двумерном случае получаем

$$F_i^{\text{res}} = -\pi\hbar k_F^2 v_i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) \left(1 - \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}'}{k^2} \right), \quad (5)$$

где $\hbar k_F$ — импульс двумерных электронов на поверхности Ферми (околожности).

Неэранированный потенциал взаимодействия электронов с ионом является кулоновским (далее \mathbf{r} — двумерный вектор координаты в плоскости проводящего слоя)

$$V_0(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \sqrt{a^2 + r^2}}, \quad (6)$$

Фурье-преобразование которого можно представить как

$$V_0(\mathbf{q}) = \frac{2\pi e^2}{\varepsilon_0 q} \int_0^\infty \frac{J_0(x)x^2 dx}{\sqrt{x^2 + t^2}}. \quad (7)$$

Интеграл в правой части (7) есть преобразование Ганкеля нулевого порядка функции $(x a q / (x^2 + 1))^{1/2}$ [3], что позволяет записать

$$V_0(\mathbf{q}) = \frac{2\pi e^2}{\varepsilon_0 q} \exp(-aq). \quad (8)$$

В (7) $J_0(x)$ — функция Бесселя, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вещества.

Экранирование потенциала учтем в приближении хаотических фаз

$$V(q) = V_0(q) / \left[1 - V_0(q) \Pi(q) \right], \quad (9)$$

где $\Pi(q) = \Pi(q, \omega = 0)$ — статический поляризационный оператор. Ограничиваясь для него действительной частью, можно считать, что $\Pi(q) = -\rho_0$ для всех q , где $\rho_0 = m/\pi\hbar^2$ — плотность состояний двумерных электронов.

Таким образом, окончательно можно записать

$$V(q) = \frac{2\pi e^2 e^{-aq}}{\varepsilon_0(q + \kappa_q)}, \quad (10)$$

где $\kappa_q = 2\pi e^2 \rho_0 \exp(-aq) / \varepsilon_0$.

Используя выражения (5) и (10) и полагая при этом $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = V(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|)$, а волновые векторы лежащими на поверхности Ферми, находим

$$F_i^{\text{res}} = -\pi \hbar k_F^2 \rho_0^2 v_i \left(\frac{2\pi e^2}{\varepsilon_0} \right)^2 \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} \frac{e^{-2a|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|}}{(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| + \kappa_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'})^2} (1 - \cos \varphi), \quad (11)$$

где φ — угол между \mathbf{k} и \mathbf{k}' .

Явное выражение для интеграла в прямой части (11) можно получить для двух предельных случаев значений безразмерного параметра ak_F .

Пусть вначале $ak_F \ll 1$. При этом $\kappa_{\mathbf{k} - \mathbf{k}'} = 2\pi e^2 \rho_0 / \varepsilon_0 \equiv \kappa$, что позволяет переписать выражение (11) следующим образом:

$$F_i^{\text{res}} = -\hbar \rho_0^2 v_i \left(\frac{2\pi e^2}{\varepsilon_0} \right)^2 \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \varphi}{(\sin \varphi + \kappa/2k_F)^2} d\varphi. \quad (12)$$

Интеграл в (12) вида

$$I_0 = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \varphi}{(\sin \varphi + C')^2} d\varphi \quad (13)$$

берется точно, если заметить, что

$$I_0 = \left. \frac{dI(\gamma)}{d\gamma} \right|_{\gamma=1}, \quad I(\gamma) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \varphi}{\gamma \sin \varphi + C} d\varphi. \quad (14)$$

Вычисляя $I(\gamma)$, дифференцируя по γ и полагая $\gamma = 1$, находим

$$I_0 = \frac{\pi}{2} - \frac{C}{C^2 - 1} + C(2 - C^2) \begin{cases} \frac{\arccos(1/C)}{(C^2 - 1)^{3/2}}, & C > 1, \\ \frac{\ln |(1 + \sqrt{1 - C^2})/C|}{(1 - C^2)^{3/2}}, & C < 1. \end{cases} \quad (15)$$

В пределе больших и малых C находим из (15)

$$I_0 \approx \begin{cases} \pi/4C^2, & C \gg 1, \\ \pi/2, & C \ll 1. \end{cases} \quad (16)$$

Используя выражения (12), (13) и (16), находим окончательно

$$F_i^{\text{res}} = -\pi \hbar \rho_0^2 v_i \left(\frac{2\pi e^2}{\varepsilon_0} \right)^2 \begin{cases} k_F^2 / \kappa^2, & \kappa \gg k_F, \\ 1/2, & \kappa \ll k_F. \end{cases} \quad (17)$$

Рассмотрим теперь случай $ak_F \gg 1$. Согласно (11), имеем

$$F_i^{\text{res}} = -\hbar v_i \rho_0^2 \left(\frac{2\pi e^2}{\varepsilon_0} \right)^2 \frac{1}{2ak_F} \int_0^{\infty} \frac{x^2 e^{-2x} dx}{(x + a\kappa e^{-x})^2}. \quad (18)$$

Интеграл в правой части (18) стремится к $1/2$ при $a\kappa \ll 1$ и к $1/(2a\kappa)^2$ при $a\kappa \gg 1$. Поэтому для этих предельных случаев получаем

$$F_i^{\text{res}} = -\hbar v_i \rho_0^2 \left(\frac{2\pi e^2}{\varepsilon_0} \right)^2 \frac{1}{4ak_F} \begin{cases} 1, & a\kappa \ll 1, \\ 1/2a^2 \kappa^2, & a\kappa \gg 1. \end{cases} \quad (19)$$

Собирая вместе все полученные результаты и используя (2), находим окончательные выражения для подвижности ионов

$$\mu = \mu_0 \begin{cases} \kappa^2 / \pi k_F^2, & \kappa \gg k_F, \\ 2/\pi, & \kappa \ll k_F \end{cases} \quad (20)$$

для случая $ak_F \ll 1$ и

$$\mu = 4\mu_0 ak_F \begin{cases} 1, & ak \ll 1, \\ 2a^2 \kappa^2, & ak \gg 1 \end{cases} \quad (21)$$

при $ak_F \gg 1$.

В (20), (21) введены обозначения

$$\mu_0 = \frac{\varepsilon_0}{4\pi^2 c^4 \hbar \rho_0^2} = \frac{a_B^2}{4\hbar} \quad (22)$$

и $a_B = \varepsilon_0 \hbar^2 / m e^2$ для боровского радиуса в однородной трехмерной среде с диэлектрической проницаемостью ε_0 и эффективной массой m . Кроме того, учтен множитель $1/2$, соответствующий наличию двух ближайших электронных слоев.

В общем случае интеграл в (11) необходимо брать численными методами. На рис. 2 представлены зависимости подвижности ионов (или коэффициента диффузии при $T = \text{const}$) от фермиевского импульса для нескольких значений параметра ak . Во всех случаях зависимость $\mu(k_F)$ является немонотонной.

Минимальное значение коэффициента диффузии, определяемого рассматриваемым механизмом взаимодействия, составляет $D_0 \propto k_B T a_B^2 / 4\hbar$. При $a_B = 5 \cdot 10^{-8}$ см, $T = 300$ К это дает $D_0 \propto 0.1$ см²/с. Таким образом, рассмотренный механизм может привлекаться только для легко диффундирующих ионов.

С точки зрения экспериментального наблюдения, рассмотренный механизм должен проявиться в ливневой температурной зависимости коэффициента диффузии и немонотонной зависимости его от концентрации электронов. При малых значениях параметра ak_F падающий участок зависимости $\mu(k_F)$ обусловлен ростом числа электронов, играющих роль рассеивателей для диффундирующего экранированного иона. В то же время ослабление рассеяния на кулоновском центре с ростом энергии падающей частицы приводит к росту $\mu(k_F)$ при $ak_F \gg 1$.

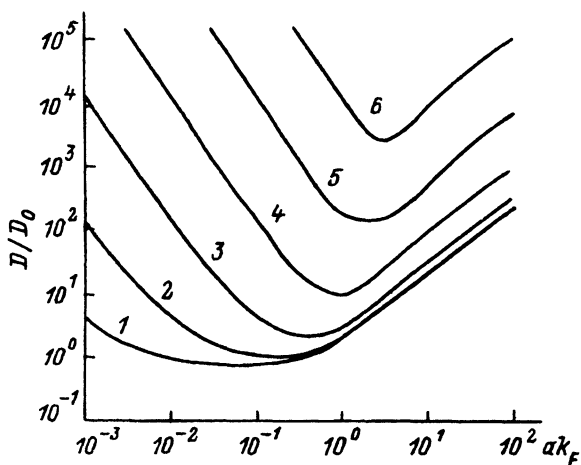


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от импульса Ферми при $ak = 10^{-3}$ (1), 10^{-2} (2), 10^{-1} (3), 10^0 (4), 10^1 (5), 10^2 (6).

Немонотонный характер зависимостей $\mu(k_F)$ и $D(k_F)$ характерен для рассмотренной конкретной модели с двумерным электронным газом в слоях. Так, проведенный нами аналогичный расчет в модели трехмерного однородного Ферми-газа, в котором движется заряженный ион при наличии точечного рассматривания, дает монотонную зависимость $\mu \propto k_F^{-4}$.

Список литературы

- [1] McKinnon W.R., Haering R.R. // Modern Aspects of Electrochemistry, N.Y., 1983. P. 235-304.
- [2] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
- [3] Байтмен Г., Эрдеи А. Таблицы интегральных преобразований. Т. 2. М.: Наука, 1970. 327 с.